

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUÍZA HELENA PINTO DOMINGUES

AValiação do potencial tecnológico de ARAÇÁ-VERMELHO (*Psidium cattleianum* Sabine): ESTUDOS DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO E CLARIFICAÇÃO POR MEMBRANAS

CURITIBA

2019

LUÍZA HELENA PINTO DOMINGUES

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL TECNOLÓGICO DE ARAÇÁ-VERMELHO (*Psidium cattleianum* Sabine): ESTUDOS DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO E CLARIFICAÇÃO POR MEMBRANAS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Vítor Renan da Silva
Coorientador(a): Prof(a). Dr(a). Agnes de Paula Scheer

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

D671a Domingues, Luíza Helena Pinto
Avaliação do potencial tecnológico de araçá-vermelho (*Psidium cattleianum* Sabine): estudos dos processos de extração sólido-líquido e clarificação por membranas [recurso eletrônico] / Luíza Helena Pinto Domingues. – Curitiba, 2019.

Dissertação – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós – Graduação em Engenharia de Alimentos, 2019.

Orientador: Vítor Renan da Silva. Coorientadora: Agnes de Paula Scheer.

1. Araça. 2. Compostos Bioativos. 3. Ultrafiltração. I. Universidade Federal do Paraná. II. Silva, Vítor Renan da. III. Scheer, Agnes de Paula. IV. Título.

CDD: 664.804

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
ALIMENTOS - 40001016019P6

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **LUÍZA HELENA PINTO DOMINGUES** intitulada: **Avaliação do potencial tecnológico do araçá vermelho (*Psidium cattleianum* Sabine): estudo dos processos de extração sólido-líquido e clarificação por membranas**, sob orientação do Prof. Dr. VITOR RENAN DA SILVA, que após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 29 de Julho de 2019.

VITOR RENAN DA SILVA

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

MARIA CAROLINA SERIGI GOMES

Avaliador Externo (null)

RAFAEL BRUNO VIEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Marcia e Teodoro, pela criação, amor, dedicação, confiança e apoio. Agradeço por serem presentes mesmo estando longe, por sempre me encorajarem a seguir meus sonhos e a persistir diante das adversidades.

À minha irmã, Áurea, pelo afeto, companheirismo, paciência e incentivo. Obrigada por me proporcionar tantos momentos agradáveis e felizes.

Ao meu orientador, professor Vítor; pelo exemplo, ensinamento, empenho, competência e apoio ao longo desta jornada.

À professora Agnes pela recepção e contribuição a este projeto.

À Fabiane Hamerski pela contribuição e dedicação nos experimentos realizados

Aos técnicos: Jair (Laboratório de Análises de Alimentos), Raquel (Herbário UPCB), Danielle (Latos) e Walderson (Laboratório de Cerâmica) pela disponibilidade e auxílio para a execução dos experimentos.

À turma de mestrado, Ana, Andresa, Helen e Rúbia pelo apoio e amizade. Obrigada pelo suporte nas disciplinas e os bons momentos que compartilhamos.

Ao grupo Emultec, Aline, Danielli, Geovana, Giovana, Isabel e Madeline pelo acolhimento, convívio, amizade, conselhos e ajuda durante esse trabalho. Sou muito grata por ter tido a oportunidade de conhecê-las.

Ao Fillemon e Aline pelos trabalhos que fizemos juntos para o Congresso Sul Brasileiro em Engenharia de Alimentos (CSBEA) e para o Simpósio Paranaense de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (Simproc).

Ao Paulo Cesar de Souza Kirnev pelo apoio, amizade e ensinamentos proporcionados.

À Mônica Ikeda pela amizade, disposição, auxílio na execução de experimentos e fornecimento das enzimas para análise de fibras.

À equipe do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas análises realizadas

À UFPR e ao PPGEAL pela oportunidade de desenvolvimento pessoal e profissional.

À Capes pela bolsa fornecida e pesquisa proporcionada.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada.

RESUMO

As frutas exóticas do Brasil, como o araçá-vermelho, destacam-se principalmente por apresentar compostos bioativos de grande interesse e aplicação nutracêutica. Para tanto, processos que viabilizem a extração destes compostos precisam ser estudados. O objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de obtenção de extrato aquoso clarificado de araçá-vermelho contendo compostos fenólicos. O fruto foi caracterizado e submetido à extração aquosa acidificada com ácido cítrico a 0,1%. Os parâmetros de processo foram analisados por um planejamento fatorial 3^2 em dois blocos empregando metodologia convencional e assistida por ultrassom: (1) estudo dos efeitos da concentração de massa de fruto/volume de solvente e agitação; (2) efeitos de pH e temperatura. Para análise dos efeitos do ultrassom em relação à metodologia convencional, foram realizados ensaios cinéticos de extração em três temperaturas (40, 50 e 60 °C). Os extratos obtidos também foram conduzidos para clarificação em unidades de microfiltração e ultrafiltração em regime de batelada. Empregou-se a membrana de microfiltração para estudo cinético de clarificação do extrato aquoso de araçá-vermelho. O desempenho do processo de clarificação foi analisado por meio da determinação do fluxo de permeado, fator de concentração, coeficiente de rejeição, pH, turbidez, teor de sólidos solúveis e totais. Foi realizado também o ajuste dos modelos de bloqueio de poros em relação ao ensaio cinético. Os resultados mostraram que as condições de extração com maior razão fruto/volume e agitação favoreceram a extração dos compostos fenólicos. A acidificação do meio (pH) não apresentou influência significativa, estatisticamente, para ambos os métodos. A extração empregando ultrassom apresentou maiores teores de compostos fenólicos totais, flavonoides totais e capacidade antioxidante avaliada pelas duas metodologias. O modelo de difusão intrapartícula de Crank apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, tanto para o sistema de batelada (convencional) quanto ao assistido por ultrassom. O processo de clarificação realizado no extrato aquoso de araçá-vermelho obteve remoção de 100% da turbidez para as duas membranas estudadas, sendo a membrana de ultrafiltração a que apresentou maiores fluxos de permeado, porém obteve perdas de compostos fenólicos da ordem de 56 %. Pela análise dos modelos, foi possível observar que o mecanismo predominante de formação de *fouling* durante o processo de clarificação foi causado predominantemente pela formação de torta filtrante na superfície da membrana, indicando que os sólidos presentes no extrato possuem tamanho superior ao diâmetro do poro.

Palavras-chave: Araçá-vermelho. Compostos Bioativos. Extração sólido-líquido. Microfiltração. Ultrafiltração.

ABSTRACT

The exotic fruits of Brazil, such as the red araçá, stand out mainly for presenting bioactive compounds of great interest and nutraceutical application. For such, processes that make feasible the extraction of these compounds need to be studied. The objective of this work was to evaluate the process of obtaining clarified aqueous extract of red araçá containing phenolic compounds. The fruit was characterized and subjected to aqueous extraction acidified with 0.1% citric acid. The process parameters were analyzed through a 3^2 factorial design in two blocks using conventional and ultrasonic assisted methodology: (1) study of the effects of fruit mass/solvent volume concentration and agitation; (2) pH and temperature effects. In order to analyze the effects of ultrasound in relation to the conventional methodology, extraction kinetic tests were performed at three temperatures (40, 50 and 60 °C). The obtained extracts were also conducted for clarification in microfiltration and ultrafiltration units in batch mode. The microfiltration membrane was used for the kinetic study of the clarification of the aqueous extract of red araçá. The overall clarification process was analyzed by the determination of the permeate flux, concentration factor, rejection coefficient, pH, turbidity, solids and total solids content. The adjustment of the pore blocking models was also performed in relation to the kinetic test. The results showed that the extraction conditions with higher ratio fruit / volume and agitation favored the extraction of phenolic compounds. The acidification of the medium (pH) did not present statistically significant influence for both methods. The extraction using ultrasound presented higher values in the extraction of total phenolic compounds, total flavonoids and antioxidant capacity evaluated by the two methodologies. The intraparticle diffusion model of Crank presented better adjustment to the experimental data, both for the batch system (conventional) and for the ultrasonic assisted. The clarification process carried out on the aqueous extract of red araçá obtained 100% removal of the turbidity for the two membranes studied, the ultrafiltration membrane being the one with the highest permeate fluxes, but loss of phenolic compounds of the order of 56%. By the analysis of the models, it was possible to observe that the predominant mechanism of fouling formation during the clarification process was caused predominantly by the formation of cake filtration on the membrane surface, indicating that the solids present in the extract have a size higher than membrane pore size.

Key-words: Red araçá. Bioactive compounds. Antioxidant activity. Solid-liquid extraction. Microfiltration. Ultrafiltration.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ARAÇÁ-VERMELHO (<i>Psidium cattleianum</i> Sabine).....	18
FIGURA 2 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS ÁCIDOS BENZOICOS (1) E CINÂMICOS (2).	22
FIGURA 3 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS FLAVONOIDES.	23
FIGURA 4 - ESQUEMA DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA.	28
FIGURA 5 - ORGANOGRAMA DA METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DO EXTRATO CLARIFICADO A PARTIR DE DELINEAMENTO 3 ²	34
FIGURA 6 - UNIDADE DE ULTRAFILTRAÇÃO E MICROFILTRAÇÃO POLIMÉRICA.	47
FIGURA 7 - PROCESSO EM SISTEMA FECHADO.	50
FIGURA 8 - MECANISMOS DE INCRUSTAÇÃO (<i>FOULING</i>) DE MEMBRANAS POROSAS.....	52
FIGURA 9- IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) EM RELAÇÃO À MORFOLOGIA DO ARAÇÁ-VERMELHO.	58
FIGURA 10 – CURVA CINÉTICA DO TEOR DE FENÓLICOS TOTAIS DO EXTRATO DE ARAÇÁ- VERMELHO OBTIDO POR ULTRASSOM.....	64
FIGURA 11 – CURVA CINÉTICA DO TEOR DE FENÓLICOS TOTAIS DO EXTRATO DE ARAÇÁ- VERMELHO OBTIDO POR METODOLOGIA CONVENCIONAL.	64
FIGURA 12 – COMPARATIVO ENTRE CONCENTRAÇÕES DE FENÓLICOS OBTIDAS EM DIFERENTES INSTANTES DE TEMPO PARA AS PARA AS DIFERENTES TÉCNICAS AVALIADAS.	65
FIGURA 13 – TAXA INSTANTÂNEA DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS A 60°C, PARA AS DIFERENTES TÉCNICAS AVALIADAS.....	66
FIGURA 14 – ANÁLISE DE ERRO DOS MODELOS MATEMÁTICOS APLICADOS*	69
FIGURA 15 – RELAÇÃO DO FLUXO DE PERMEADO X PRESSÃO TRANSMEMBRANA	71
FIGURA 16 - PERFIL DO FLUXO DE PERMEADO E FATOR DE CONCENTRAÇÃO DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DE ARAÇÁ-VERMELHO.	72
FIGURA 17 - PERFIL DO FLUXO DE PERMEADO E FATOR DE CONCENTRAÇÃO DO PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DE ARAÇÁ-VERMELHO.	73
FIGURA 18 - FOTOGRAFIA DOS EXTRATOS AQUOSOS DE ARAÇÁ-VERMELHO DAS CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO (A) E DE PERMEADO (P).....	76

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS COMERCIAIS	29
--	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL DE AMOSTRAS DE FRUTOS DE ARAÇÁ DOS ESTADOS DO SUL DO BRASIL.....	19
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO MINERAL DE AMOSTRAS DE FRUTOS DE ARAÇÁ DOS ESTADOS DO SUL DO BRASIL.....	20
TABELA 3 - COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ARAÇÁ-VERMELHO (PSIDIUM CATTLEIANUM SABINE) PARA COMPOSTOS BIOATIVOS.....	20
TABELA 4 – TRABALHOS REALIZADOS COM EXTRATOS/SUCOS DE FRUTAS EMPREGANDO-SE MEMBRANAS DE MICROFILTRAÇÃO E ULTRAFILTRAÇÃO.....	31
TABELA 5 – VARIÁVEIS INDEPENDENTES E NÍVEIS UTILIZADOS NO DELINEAMENTO FATORIAL 3 ² PARA A POLPA DO ARAÇÁ-VERMELHO.....	41
TABELA 6 – MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 3 ² DAS VARIÁVEIS AGITAÇÃO E RELAÇÃO MASSA DE AMOSTRA / VOLUME DE SOLVENTE.....	41
TABELA 7 – VARIÁVEIS INDEPENDENTES E NÍVEIS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² PARA POLPA DO ARAÇÁ-VERMELHO.....	42
TABELA 8 – MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 3 ² DAS VARIÁVEIS pH E TEMPERATURA.....	42
TABELA 9 – MODELOS DE BLOQUEIO DE POROS, EQUAÇÕES DE TRANSPORTE E COMPORTAMENTOS FENOMENOLÓGICOS.....	54
TABELA 10 – COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO ARAÇÁ-VERMELHO.....	56
TABELA 11 – TEOR DE FENÓLICOS TOTAIS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO E AGITAÇÃO NOS EXTRATOS DE ARAÇÁ-VERMELHO.....	60
TABELA 12 – TEOR FENÓLICO TOTAL EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH E TEMPERATURA EM EXTRATOS DE ARAÇÁ-VERMELHO.....	61
TABELA 13 – COMPARATIVO DOS TEORES DE COMPOSTOS BIOATIVOS ENTRE O MÉTODO CONVENCIONAL E ASSISTIDO POR ULTRASSOM.....	62
TABELA 14 – PARÂMETROS DA MODELAGEM DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DO ARAÇÁ-VERMELHO EM BATELADA CONVENCIONAL.....	68
TABELA 15 – PARÂMETROS DA MODELAGEM DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DO ARAÇÁ-VERMELHO EM BATELADA ASSISTIDA POR ULTRASSOM.....	68
TABELA 16 – VARIAÇÃO DO FLUXO DE PERMEADO AO LONGO DO TEMPO EM RELAÇÃO AO FATOR DE CONCENTRAÇÃO (FC) DURANTE A CLARIFICAÇÃO.....	74
TABELA 17 – PERMEABILIDADE HIDRÁULICA DAS MEMBRANAS UTILIZADAS.....	75
TABELA 18 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COLETADAS DURANTE AS ETAPAS DE CLARIFICAÇÃO EM MEMBRANAS DE MICROFILTRAÇÃO E ULTRAFILTRAÇÃO.....	76
TABELA 19 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE BLOQUEIO DE POROS.....	78
TABELA 20 – VALORES ESTIMADOS DAS RESISTÊNCIAS DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO.....	81

LISTA DE SÍMBOLOS

- ΔP - pressão transmembrana aplicada
- ABTS – Atividade antioxidante de captura do radical ABTS ($\mu\text{mol TE/g}$)
- A_p - área de permeação da membrana (m^2)
- C - concentração do soluto na fase líquida (mg.L^{-1})
- C_B - concentração do soluto na corrente de alimentação (mg.L^{-1})
- C_{eq} - concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1})
- C_0 - concentração do soluto na fase líquida no tempo zero (mg L^{-1})
- C_R - concentração do soluto na corrente de retentado (mg.L^{-1})
- CR - coeficiente de rejeição (%)
- DPPH - Atividade antioxidante de captura do radical DPPH ($\mu\text{mol TE/g}$)
- EM - erro médio paramétrico
- FRAP - Atividade antioxidante de redução do íon Fe^{III} ($\mu\text{mol TE/g}$)
- FC - fator de concentração
- J^* - fluxo de permeado no equilíbrio ($\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
- J_0 - fluxo de permeado no tempo zero ($\text{kg. m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
- J_{lim} - fluxo de permeado no último minuto de operação ($\text{kg. m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
- J_p - valor de fluxo de permeado ($\text{kg. m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
- J_w - fluxo de permeado com água microfiltrada para a membrana limpa ($\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
- K_1 - taxa constante de Peleg (min L mg^{-1})
- K_2 - constante de capacidade de Peleg (L mg^{-1})
- K - coeficiente de transferência de massa (min^{-1})
- K_i - constante cinética de primeira ordem (min^{-1})
- K_n - coeficiente experimental de bloqueio de poro
- M_∞ - massa de soluto transferida após um tempo infinito (mg)
- M - massa de soluto transferida do sólido no tempo (mg)
- MSE - média da soma dos quadrados dos erros
- m - massa de fruto submetido à extração (g)
- m_{alim} - massa de extrato inicial na alimentação (kg)
- $m_{retentado}$ - massa de extrato final obtida no retentado (kg)
- m_p - massa de permeado (kg)

N - fluxo de massa do soluto ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

n - coeficiente experimental que determina o mecanismo de bloqueio de poros

$\text{NTU}_{\text{permeado}}$ - concentração de sólidos do permeado (NTU);

$\text{NTU}_{\text{alimentação}}$ - concentração de sólidos de alimentação (NTU).

p - Valor- p (probabilidade de significância)

pH - pH do meio em que a análise foi realizada

P_H - permeabilidade hidráulica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$)

ppm – concentração em partes por milhão

R - raio da partícula sólida (mm)

R_F - resistência devido à formação de fouling (irreversível) ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)

R_m - resistência específica da membrana ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)

R_p - resistência devido à camada de polarização ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)

R_T - resistência total ao processo de filtração ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)

t - tempo (min, s ou h)

T - Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

V - volume de água total utilizado na extração (L)

X_i - Variáveis codificadas do planejamento experimental

X_0 - concentração inicial do soluto no sólido ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

X_{eq} - concentração do soluto no sólido no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

y_i^{CALC} - valor da variável analisada estimado pelos modelos matemáticos

y_i^{EXP} - valor experimental da variável analisada

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3.	REVISÃO DE LITERATURA.....	18
3.1	ARAÇÁ-VERMELHO (<i>PSIDIUM CATTLEIANUM</i> SABINE)	18
3.2	COMPOSTOS BIOATIVOS	21
3.2.1	Compostos fenólicos	21
3.2.2	Flavonoides	23
3.3	PROCESSAMENTO DE EXTRATO PARA OBTENÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS.....	24
3.4	EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO	24
3.4.1	Convencional.....	25
3.4.2	Ultrassom	26
3.5	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA	27
3.6	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	31
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	33
4.1	MATERIAL.....	33
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO ARAÇÁ-VERMELHO.....	35
4.2.1	Composição centesimal.....	35
4.2.2	pH.....	35
4.2.3	Sólidos solúveis.....	36
4.2.4	Extrato seco.....	36
4.2.5	Turbidez.....	36
4.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	37
4.3	PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	37
4.3.1	Determinação de compostos fenólicos totais	37
4.3.2	Flavonoides totais.....	37
4.3.3	Atividade antioxidante por radical ABTS.....	38
4.3.4	Atividade antioxidante por radical DPPH	38
4.3.5	Atividade antioxidante por radical FRAP	38
4.4	PREPARO DOS EXTRATOS	39
4.4.1	Extração convencional.....	39

4.4.2	Extração assistida por ultrassom	39
4.5	PLANEJAMENTO EXPLORATÓRIO: IDENTIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS ..	40
4.5.1	Efeito da agitação e relação massa de amostra/volume de solvente	40
4.5.2	Efeito do pH e temperatura.....	41
4.6	AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO	42
4.7.	MODELAGEM CINÉTICA.....	43
4.7.1	MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	43
4.7.2	MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.....	44
4.7.3	MODELO DE PELEG	45
4.7.4	Modelo de difusão intrapartícula.....	45
4.8	CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO DE ARAÇÁ-VERMELHO POR PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA.....	46
4.8.1	Módulo de microfiltração e ultrafiltração	46
4.8.2	Parâmetros de resposta de microfiltração e ultrafiltração.....	47
4.8.2.1	Fluxo de permeado.....	47
4.8.2.2	Coeficiente de rejeição	48
4.8.2.3	Fator de concentração.....	48
4.8.2.4	Turbidez.....	49
4.8.3	Ensaio de Microfiltração e Ultrafiltração em Regime Fechado	49
4.8.4	Estudo cinético do processo de clarificação do extrato de araçá-vermelho ..	50
4.8.4.1	Análise das resistências em série	51
4.8.4.2	Modelo do bloqueio de poros	52
4.8.5	Limpeza	54
4.9	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO ARAÇÁ-VERMELHO	56
5.1.1	Composição centesimal.....	56
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	57
5.2	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO CONVENCIONAL E ASSISTIDA POR ULTRASSOM.....	59
5.2.1	Efeito da concentração e agitação	59
5.3	CINETICA DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO	63
5.3.1	Análise do comportamento cinético	63
5.3.2	Modelagem matemática da cinética de extração.....	66

5.4	CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DE ARAÇÁ-VERMELHO POR MEMBRANAS DE MICROFILTRAÇÃO E ULTRAFILTRAÇÃO	71
5.4.1	Análises dos parâmetros operacionais e tipos de membrana	21
5.4.2	Caracterização das amostras obtidas por processo de clarificação	75
5.4.3	Ajuste dos modelos de bloqueio de poros aos dados de fluxo	75
6.	CONCLUSÃO	81
	REFERÊNCIAS	83

1. INTRODUÇÃO

O Brasil abriga a maior biodiversidade do mundo, com uma variedade de biomas que reflete a enorme riqueza da flora e fauna brasileira, apresentando mais de 20% do número total de espécies do planeta – elevando o Brasil ao posto de principal nação entre os 17 países de maior biodiversidade (BRASIL, 2018). O país tem muitas espécies de árvores frutíferas nativas e exóticas que ainda são subutilizadas, mas que possuem potencial interesse para a agroindústria. A sua exploração depende de um maior conhecimento das espécies e de seu uso pelos agricultores, indústria e comércio, adotando estratégias apropriadas para difusão do conhecimento e ao estímulo do uso de componentes da flora brasileira.

O araçá-vermelho (*Psidium cattleianum* Sabine) é um fruto regional nativo do Brasil, pertencente à família Myrtaceae estando amplamente distribuído em todo território nacional. É rico em compostos bioativos, possuindo alto teor de fenólicos com elevada capacidade antioxidante, capazes de proteger os sistemas biológicos contra o excesso de radicais livres e espécies reativas de oxigênio, contribuindo na pigmentação, adstringência e estabilidade oxidativa. Seu consumo pode ocorrer na forma *in natura* ou processado como doces, sucos, sorvetes, licores e geleias.

Processos de membranas são atrativos para o processamento de polpas de frutas, especialmente para a obtenção de bebidas de alta qualidade, ou no fracionamento e concentração de compostos químicos de interesse. No caso de sucos de frutas, essa técnica é empregada principalmente para clarificação, utilizando a microfiltração ou a ultrafiltração. O emprego da microfiltração para sucos de frutas oferece diversos benefícios, como a possibilidade de eliminar muitas etapas do processamento tradicional, redução de tempo, energia, mão-de-obra e gastos com coadjuvantes de clarificação.

Não há muitos estudos até o momento envolvendo o fruto araçá-vermelho bem como o processamento de seu extrato para clarificação por microfiltração e ultrafiltração. Desta forma, o presente trabalho visa contribuir no desenvolvimento de metodologias que beneficiem o araçá-vermelho como matéria-prima para formulação de produtos, buscando o aproveitamento de suas propriedades funcionais e antioxidantes, aliadas ao processo de clarificação para obtenção de maior eficiência e qualidade ao longo do processamento.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo o estudo do processo de obtenção de extrato aquoso clarificado de araçá-vermelho contendo compostos fenólicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o processo de extração aquosa de compostos bioativos do araçá-vermelho por extração em batelada mediante o emprego de metodologia convencional e assistida por ultrassom;
- Avaliar o comportamento cinético das operações de extração aquosa de araçá-vermelho;
- Caracterizar os efeitos das variáveis operacionais dos processos de clarificação do extrato por membranas de microfiltração e ultrafiltração;
- Identificar os mecanismos de *fouling* por meio do ajuste do modelo de bloqueio de poros
- Avaliar o comportamento cinético do processo de obtenção do extrato clarificado em diferentes membranas;
- Quantificar o teor de compostos bioativos do extrato aquoso clarificado de araçá-vermelho.
- Avaliar o desempenho da membrana no processo de clarificação do extrato em termos de fluxo de permeado e teor de compostos bioativos no permeado.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ARAÇÁ-VERMELHO (*PSIDIUM CATTLEIANUM* SABINE)

O araçazeiro é uma árvore pertencente à família *Myrtaceae*, sendo encontrada na costa atlântica brasileira, desde a Bahia até o Rio Grande do Sul, estendendo-se ao nordeste do Uruguai. Seu tronco pode atingir a altura de 6 metros, apresentando folhas simples, de cor verde-reluzentes e flores de coloração branca. O seu fruto, araçá-vermelho (*Psidium cattleianum* Sabine), possui tamanho pequeno, podendo variar de 2,2 a 5 cm de diâmetro. É caracterizado como uma fruta com baga globosa de coloração vermelha (quando madura), com polpa esbranquiçada, sendo pouco ácida, bastante succulenta, aromática e adocicada, contendo muitas sementes em seu interior (Figura 1) (CORADIN et al, 2011).

FIGURA 1 – ARAÇÁ-VERMELHO (*Psidium cattleianum* Sabine).



FONTE: GIACON (2018).

No Brasil, a época de floração ocorre em dois momentos principais, sendo o primeiro, de setembro a outubro e o segundo, em dezembro. Eventualmente, uma terceira floração pode ocorrer em março, possibilitando a colheita dos araçás em um período mais longo. Em condições específicas, o pomar de araçá (0,5 m entre plantas e 4,0 m entre fileiras de plantas) pode produzir 10 toneladas de fruto por hectare, considerando 2 kg de fruto por planta (RASEIRA, 1996).

O araçá é consumido basicamente na forma *in natura*, uma vez que o acesso a esse fruto é um tanto quanto restrito, sendo altamente perecível, com duração de 1

(um) a 2 (dois) dias quando mantido a temperatura ambiente. Desta forma, seu consumo normalmente é feito de forma imediata após a colheita (MEDINA et al., 2011).

Para os produtores locais, o araçá apresenta uma oportunidade para obterem acesso a mercados especiais onde os consumidores apreciam o seu sabor exótico, assim como para a indústria, podendo ser empregado no processamento de sucos, geléias, néctares e compotas (CALDERÓN et al., 2011).

A composição centesimal e os teores de minerais do fruto de araçá variam em função dos índices pluviométricos, altitude, clima e solo das regiões de colheita. Além de apresentar compostos químicos interessantes, como minerais, ácidos graxos, açúcares, compostos voláteis e carotenóides, o araçá possui compostos bioativos que também podem contribuir para a saúde humana (PEREIRA et al., 2018).

A bioatividade relatada para o araçá é atribuída principalmente ao alto teor de compostos fenólicos, que são metabólitos secundários bem conhecidos e com alta capacidade antioxidante. Estes compostos são capazes de proteger os sistemas biológicos contra o excesso de radicais livres e espécies reativas de oxigênio. Assim, quando incluídos na dieta humana, contribuem para reduzir o desenvolvimento de doenças degenerativas, como aterosclerose, câncer, doenças cardiovasculares, diabetes entre outras (VERMA et al., 2013).

Os dados das composições nutricional e mineral, bem como o teor de compostos bioativos encontrados no fruto são apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3, respectivamente.

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL DE AMOSTRAS DE FRUTOS DE ARAÇÁ DOS ESTADOS DO SUL DO BRASIL.

Componentes	Teores (mg 100 g ⁻¹)
Água	82,80
Proteínas	0,46
Fibras alimentares	10,49
Lipídeos	0,62
Carboidratos totais	4,85
Valor energético total (Kcal 100 g ⁻¹)	24,46

FONTE: EMBRAPA (2015).

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO MINERAL DE AMOSTRAS DE FRUTOS DE ARAÇÁ DOS ESTADOS DO SUL DO BRASIL.

Componentes	Teores (mg 100 g ⁻¹)
Cobre	0,81
Zinco	0,74
Manganês	6,87
Ferro	0,17
Magnésio	61,87
Cálcio	174,04
Fósforo	26,59
Potássio	315,44
Sódio	26,20

FONTE: EMBRAPA (2015).

TABELA 3 - COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ARAÇÁ-VERMELHO (*Psidium Cattleianum* Sabine) PARA COMPOSTOS BIOATIVOS.

Compostos Bioativos	Teor (mg/100g de fruto)	Referência
Fenólicos Totais	660,19	DENARDIN et al. (2015)
Antocianinas	29,3	VINHOLES et al. (2017)
Atividade Antioxidante	48,05	ALVARENGA et al. (2016)
Carotenóides	0,43	SCHIASI et al. (2018)

Uma forma prática de colocar produtos como o araçá junto ao consumidor, aumentar sua vida de prateleira (*shelf-life*) e ainda evitar as perdas decorrentes de defeitos de aparência, é processando o fruto e seus derivados na forma de sucos, néctares, sorvetes, sobremesas geleificadas e outros. Para a fabricação desses produtos utiliza-se a polpa de fruta, a qual é submetida aos processos de industrialização, como por exemplo, bombeamento, agitação, transporte em tubulações, evaporadores, entre outros (IBARZ et al., 1996).

A fim de viabilizar o consumo por um número maior de consumidores e propiciar a oferta do fruto durante um período maior de tempo, entram em cena as tecnologias alimentares, ou seja, processos tecnológicos que, por meio do processamento do fruto, permitem disponibilizá-lo em qualquer região, a qualquer tempo, na forma de produtos obtidos através da fruta.

O beneficiamento do fruto, por meio da fabricação de geléias, compotas, doces, farinhas e outros produtos alimentícios, poderia agregar valor econômico ao mesmo, fazendo com que ele se torne uma alternativa interessante como fonte de

renda aos produtores, além de difundi-lo em diversas regiões do país e do mundo (DAMIANI et al., 2012).

3.2 COMPOSTOS BIOATIVOS

Os compostos bioativos abrangem uma ampla gama de substâncias dietéticas que exibem vários efeitos biológicos em humanos, tais como atividades de promoção da saúde e prevenção de doenças que estão além das necessidades nutricionais básicas. Frutas, vegetais, bebidas, grãos, nozes, óleos, produtos marinhos, plantas medicinais e produtos fitoterápicos são alguns exemplos de alimentos que possuem compostos bioativos e, portanto, tem o potencial de fornecer benefícios à saúde (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2017).

Segundo MEDINA et al. (2011), o araçá é considerado como um fruto rico em compostos bioativos, possuindo, portanto, propriedades funcionais interessantes, visto que espécies que possuem compostos fenólicos, ácido ascórbico e carotenóides em quantidades consideráveis são normalmente associadas à propriedades biológicas importantes, como maior proteção contra a oxidação celular, atividade antimicrobiana e anticarcinogênica.

3.2.1 Compostos fenólicos

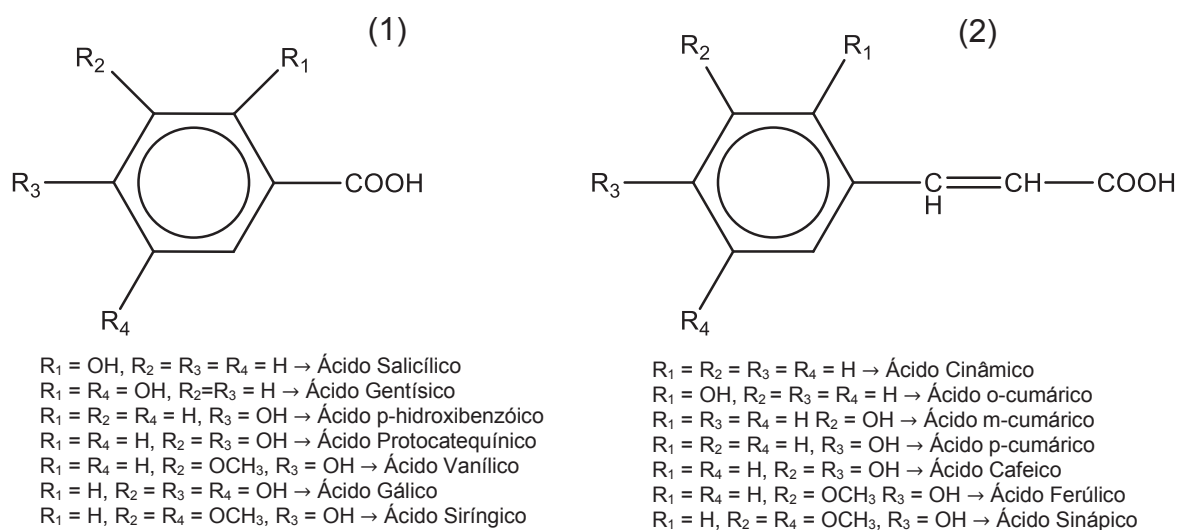
Os compostos fenólicos correspondem a um amplo e numeroso grupo de moléculas encontradas em hortaliças, frutas, cereais, chás, café, cacau, vinho, suco de frutas e soja. Suas estruturas químicas possuem um anel aromático ligado a um ou mais grupos hidroxila, incluindo seus derivados funcionais (HORST; LAJOLO, 2007). Nos vegetais, exercem função como fotoproteção, atuando na defesa contra microrganismos e insetos, além de serem responsáveis pela pigmentação e por algumas características organolépticas dos alimentos (SHAHIDI; HO, 2005).

Os compostos fenólicos têm despertado o interesse dos pesquisadores pelos benefícios à saúde, como a redução do risco de doenças cardiovasculares, câncer ou

outras condições associadas ao envelhecimento. Os mecanismos biológicos por trás desses efeitos incluem proteção contra radicais livres, inflamação, alergias, úlceras, vírus, tumores e hepatotoxicidade (DENARDIN et al, 2015).

Os compostos fenólicos podem ser classificados em três grupos: pouco distribuídos na natureza, polímeros e largamente distribuídos na natureza. Na família dos compostos fenólicos pouco distribuídos na natureza estão os fenóis simples, como o pirocatecol, a hidroquinona e o resorcinol. Para os presentes sob a forma de polímeros, encontram-se os taninos e as ligninas. Na família dos compostos largamente distribuídos na natureza estão os fenólicos encontrados geralmente em todo o reino vegetal. Estes fenólicos estão divididos em dois grandes grupos: os flavonoides e derivados e os ácidos fenólicos (ácidos benzoico, cinâmico e seus derivados) e cumarinas (SOARES, 2002). As estruturas dos principais ácidos benzoicos e cinâmicos estão representadas na figura 2.

FIGURA 2 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS ÁCIDOS BENZOICOS (1) E CINÂMICOS (2).



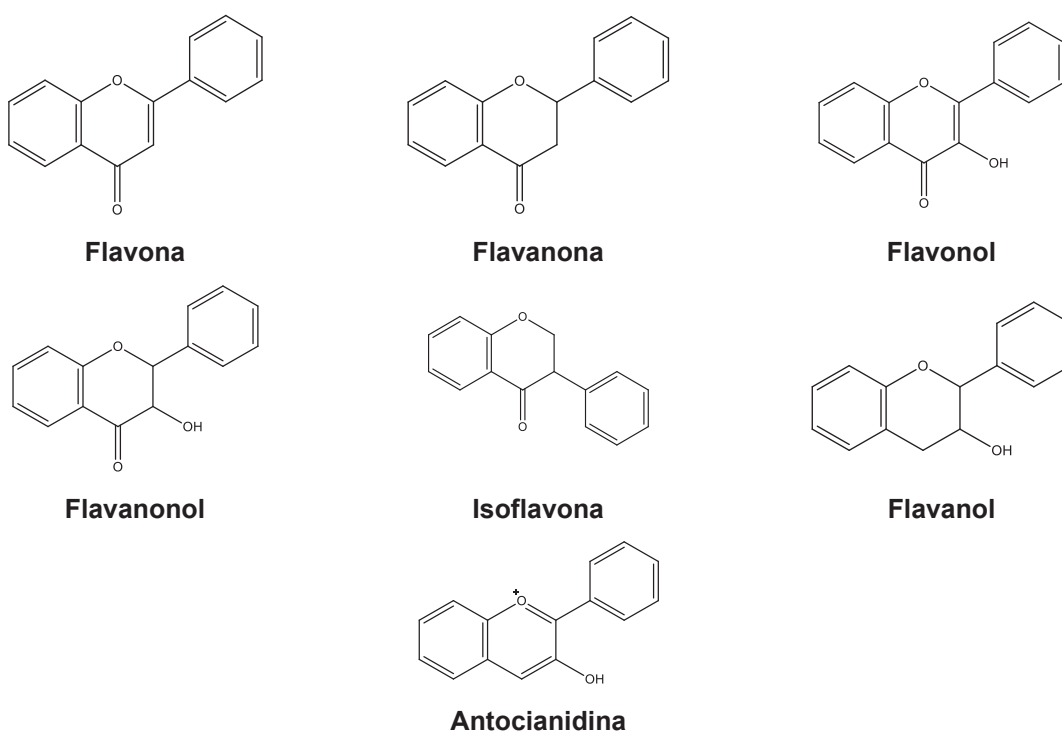
FONTE: Adaptado de SOARES (2002).

Na identificação de compostos fenólicos no araçá-vermelho, é relatado na literatura a presença de ácidos fenólicos como ácido gálico, cumárico e ferúlico (PEREIRA et al., 2018).

3.2.2 Flavonoides

Os flavonoides estão presentes em quase todos os tecidos vegetais. Sendo assim, são importantes na fisiologia das plantas, estando envolvidos no seu crescimento e reprodução podendo fornecer resistência a patógenos e predadores. Eles são encontrados em frutas comestíveis, vegetais folhosos, raízes, tubérculos, bulbos, ervas, especiarias, legumes, chá, café e vinho tinto, sendo classificados em sete grupos: flavonas, flavanonas, flavonóis, flavanonóis, isoflavonas, flavanóis (catequinas) e antocianidinas. A estrutura química dos flavonoides é apresentada na Figura 3 (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2017).

FIGURA 3 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS FLAVONOIDES.



FONTE: DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, (2017).

Os flavonoides possuem várias propriedades químicas e biológicas comuns, entre elas, destacam-se: atividade antioxidante, capacidade de eliminar espécies de oxigênio ativo, a capacidade de eliminar eletrófilos e a capacidade de modular certas atividades enzimáticas celulares. Dietas ricas em flavonóides podem fornecer proteção contra doenças cardiovasculares, distúrbios neurodegenerativos e algumas formas de câncer (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2017).

3.3 PROCESSAMENTO DE EXTRATO PARA OBTENÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS

A extração é uma operação unitária que envolve transferência de massa e tem como finalidade a separação de compostos de interesse de uma matriz, seja ela sólida ou líquida através de processos químicos, físicos e/ou mecânicos. Os processos podem ser realizados em meio sólido-líquido, líquido-líquido ou gás-líquido (TZIA; LIADAKIS, 2003).

Os métodos de extração, especificamente para matrizes vegetais, devem ser escolhidos de acordo com a estrutura a ser utilizada (raiz, caule, folhas, frutos, sementes) e com o composto que se deseja extrair. Os processos mais comuns englobam desde métodos convencionais como arraste, prensagem, maceração até métodos que envolvem maior tecnologia, como fluido supercrítico e extração assistida por ultrassom ou micro-ondas (MARCANO; HASEGAWA, 1991), (WANG; WELLER, 2006).

Para extração de compostos fenólicos, estudos reportam que os solventes mais eficientes são os que apresentam características polares, como etanol, metanol, acetona, etil acetato ou água. No entanto, percebe-se que não há uma condição padrão para todos os materiais. Sob o ponto de vista químico, não há como selecionar a metodologia mais eficiente para a extração dessas moléculas que podem sofrer a influência de diversos fatores. Dentre esses, podem ser citados a natureza do vegetal, o solvente empregado na extração, o tamanho das partículas, o tempo e a temperatura de extração (ANDREO; JORGE, 2006).

3.4 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

Os componentes de uma fase sólida podem ser separados pela dissolução seletiva da parte solúvel do sólido por meio de um solvente apropriado. Esta operação é também denominada lixiviação. O sólido deve estar finamente pequeno, de modo que o solvente líquido entre em contato com todo ele. Usualmente o componente desejável é solúvel, e o restante é insolúvel. (FOUST, 1982).

As técnicas convencionais de extração como maceração, Soxhlet e extração sob refluxo, são comumente aplicadas para extrair o soluto desejado, envolvendo uma grande quantidade de solventes orgânicos e maior tempo de operação. Por outro lado, as técnicas de extração verde (tecnologias assistidas por ultrassom e micro-ondas, por exemplo) utilizam produtos químicos mais seguros, com maior eficiência energética e emprego de matéria-prima renovável (CHEOK et al., 2014).

O desenvolvimento de tecnologias alternativas para substituir métodos convencionais de extração com maior eficiência e menor impacto ambiental é particularmente importante para a recuperação de compostos de interesse. Em resumo, para um método de extração ideal, os extratos devem ser facilmente separados do solvente, evitando ou reduzindo a degradação dos componentes e dispondo menos tempo de processo (GERKE et al., 2018). Portanto, nos últimos anos, tornou-se essencial o estudo da utilização de técnicas menos agressivas e eficientes para extrair, purificar e/ou concentrar os compostos de interesse de matrizes vegetais (LI; CHASE, 2011).

3.4.1 Convencional

Os processos convencionais de extração como a extração por maceração, Soxhlet e destilação, fundamentam-se na seleção do solvente associado ao uso do calor e/ou agitação. Estes processos apresentam como principais desvantagens altos tempos de residência, grandes quantidades de solventes requeridas e degradação térmica (WANG; WELLER, 2006).

A polaridade do solvente empregado desempenha um importante papel no processo. Para a determinação do teor de antocianinas, que são moléculas polares, os solventes mais utilizados durante a extração são: água, etanol, metanol, acetona e soluções aquosas dos respectivos solventes. Em geral, o processo é realizado em meio ácido, para prevenir a oxidação e aumentar a estabilidade dos pigmentos nos extratos (CACACE; MAZZA, 2003), (POMPEU et al., 2009).

3.4.2 Ultrassom

Os ultrassons são ondas mecânicas acústicas, que necessitam de um meio para se propagarem, as quais possuem frequência acima de 20kHz, isto é, ondas com frequência acima do limiar de audição humana (de 16kHz a 20kHz) (MASON, 1990). As ondas ultrassônicas são classificadas em dois grandes grupos, dependendo da sua frequência e intensidade. Alta frequência (2 a 20MHz) e baixa intensidade desenvolvem níveis de intensidade mais altos (10 a 1000Wcm⁻²), com energia suficiente para romper ligações intermoleculares, capazes de modificar algumas propriedades físicas e favorecer reações químicas (ALVES et al., 2013).

O ultrassom pode ser aplicado em alimentos líquidos ou semissólidos e dependendo deste estado físico do alimento, suas ondas podem ser propagadas por meio de uma sonda, ou por meio da imersão do alimento em banhos de ultrassom (ADEKUNTE et al., 2010).

Em sistemas líquidos e suspensões, quando aplicado o ultrassom, ocorre alternância de compressão (pressão positiva) e rarefação (pressão negativa) nas ondas, podendo ocorrer um fenômeno chamado cavitação. A cavitação consiste no crescimento aparente e colapso de bolhas dentro do líquido, essas bolhas se expandem durante a pressão negativa e implodem violentamente, promovendo ondas com energia de cisalhamento muito elevadas e turbulência (MASON, 1990).

A utilização do sistema ultrassom em tecnologia de alimentos para o processamento, preservação e extração de compostos tem evoluído, devido à diferença entre os métodos de extração, processamento e conservação de alimentos convencionais.

Ao que se refere às extrações em plantas, o ultrassom provoca o alargamento dos poros da parede celular, aumentando a dilatação e hidratação do material da planta tal como a razão de transferência de massa e, ocasionalmente, o rompimento da parede celular. Este fenômeno acarreta no aumento da eficiência e/ou redução do tempo de extração, assim como o aumento na penetração do solvente, oferecendo benefícios em relação à redução do uso de solventes químicos, rendimento, produtividade e seletividade (OLIVEIRA et al., 2016).

A extração de solvente convencional (CSE), que tem sido proposta há décadas, requer tempos de extração prolongados e quantidades relativamente grandes de

solvente. Portanto, várias novas técnicas de extração têm sido empregadas para a extração de compostos bioativos de alimentos, incluindo extração assistida por ultrassom, extração assistida por micro-ondas e extração com fluido supercrítico (TAO et al., 2014; VALDÉS et al., 2015; MENESES et al., 2015).

Por causa dos diversos fenômenos envolvidos, a extração é influenciada por vários fatores como o tempo, a temperatura, a agitação, o tamanho das partículas do sólido e a proporção soluto:solvente. A variação destes fatores determina a qualidade e a consistência final do extrato. (WETTASINGHE; SHAHIDI, 1999; CACACE; MAZZA, 2003; ASHURST, 2005; BUCIĆ-KOJIĆ et al., 2007).

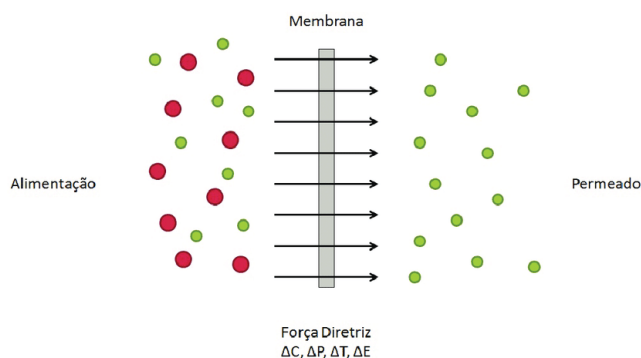
3.5 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA

Uma membrana pode essencialmente ser definida como uma barreira que separa duas fases e restringe seletivamente o transporte de vários produtos químicos. O transporte através de uma membrana pode ocorrer por convecção ou por difusão de moléculas individuais, ou pode ser induzido por um campo elétrico ou concentração, pressão ou gradiente de temperatura.

Um sistema de separação por membrana separa uma corrente afluyente em duas correntes de efluentes conhecidas como o permeado e o concentrado. O permeado é a porção do fluido que passou pela membrana semipermeável, enquanto a corrente de concentrado contém os constituintes que foram rejeitados pela membrana (Figura 4).

Os processos de separação por membranas têm diversas aplicações industriais, oferecendo vantagens como: economia de energia; tecnologia limpa; fácil operação; seletividade; simplicidade no *scale-up* (PABBY et al., 2009).

FIGURA 4 - ESQUEMA DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA.



FONTE: Adaptado de MULDER (1996).

O mecanismo de separação em microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração consiste principalmente na exclusão de tamanho, que é indicada nas classificações nominais das membranas. Outro mecanismo de separação inclui as interações eletrostáticas, que dependem da superfície e das propriedades físico-químicas de solutos e membranas (CUI; MURALIDHARA, 2010).

Os sistemas de separação por membranas têm sido amplamente utilizados na indústria de processos químicos. Seu uso na indústria de alimentos está se tornando cada vez mais comum. Algumas das aplicações típicas relacionadas a alimentos incluem a purificação de água e a concentração e clarificação de sucos de frutas, produtos lácteos, bebidas alcoólicas e águas residuais. Em um sistema de separação por membrana, um fluido contendo dois ou mais componentes está em contato com uma membrana que permite que componentes selecionados permeiem mais prontamente do que outros componentes. A natureza física e química da membrana, a distribuição e o tamanho dos poros afetam a separação.

As membranas de ultrafiltração são úteis no fracionamento de componentes pela rejeição de macromoléculas. No caso da microfiltração, as membranas separam as partículas suspensas (SINGH, HELDMAN, 2009).

O quadro 1 apresenta os quatro processos principais de membranas comerciais e suas principais características, a força motriz e exemplos típicos de aplicação.

QUADRO 1 - PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS COMERCIAIS.

Processo	Força motriz	Material retido	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500 kDa (0,01 μm)	Água e sólidos dissolvidos.	Esterilização bacteriana; clarificação de vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 atm)	Colóides, macromoléculas. Massa molar > 5000 Da.	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar.	Fracionamento/concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25 atm)	Moléculas de massa molar média 500 < MM < 2000 Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar.	Purificação de enzimas; biorreatores a membrana.
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15 – 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão.	Água (solvente).	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas.

FONTE: Adaptado de HABERT et al. (2006).

A utilização do processo de separação por membranas, na qual está incluída a microfiltração, cresce ano a ano por se tratar de um processo isento de produtos químicos que podem ser nocivos à natureza, por não necessitar de alto consumo energético (calor) uma vez que, basicamente, apenas a bomba hidráulica (energia elétrica) é necessária para a operação do processo, e por ser um processo rápido quando comparado a outros métodos como decantação, centrifugação e destilação. (CHI SHENG WU; LEE, 1999).

A microfiltração é um processo amplamente utilizado em indústrias de bebidas para garantir a clarificação e a esterilização de muitos sucos de frutas ou para concentrar suas polpas, constituindo-se de uma técnica alternativa aos tratamentos térmicos convencionais que são geralmente usados para melhorar a segurança dos sucos de frutas e prolongar sua vida útil. Por ser uma técnica não térmica, o suco estabilizado e clarificado microbiologicamente preserva sua qualidade "fresca". Além disso, a microfiltração é aplicada para clarificar os sucos de frutas antes de algumas

operações específicas, como outras técnicas de separação por membranas (nanofiltração, osmose reversa) e recuperação de compostos específicos e/ou funcionais.

A ultrafiltração é essencialmente utilizada para fracionamento, fixação e filtração. O seu emprego, na indústria de sucos de frutas, pode ser tanto em etapas de clarificação quanto de concentração, assim como pode atuar na retenção de microrganismos deteriorantes, proteínas, taninos e polissacarídeos (DAHDOUH et al., 2018; BHATTACHARJEE et al., 2017).

Na literatura, são relatados diversos estudos empregando-se extratos de frutas para clarificação/concentração em unidades de microfiltração e ultrafiltração. Esses trabalhos tem como principal interesse os compostos bioativos e atividade antioxidante, onde foram realizados estudos dos parâmetros de operação, metodologia de extração, material e diâmetros dos poros das membranas empregadas. A Tabela 4 apresenta alguns desses estudos reportados.

TABELA 4 – TRABALHOS REALIZADOS COM EXTRATOS DE FRUTAS EMPREGANDO-SE MEMBRANAS DE MICROFILTRAÇÃO E ULTRAFILTRAÇÃO.

Extrato	Membrana*	Parâmetros operacionais	Autores
Framboesa	MF – C (0,2 µm) UF – C (30-300 kDa)	22-55 °C 0,5 – 3 bar	(VLADISAVLJEVIĆ; VUKOSAVLJEVIĆ; VELJOVIĆ, 2013)
Romã	UF – TAC (150 kDa) e FFC (2 kDa)	25 °C, 400 L ⁻¹ ; 0,6 – 10 bar	(CONIDI et al., 2017)
Uva	UF- PES (100 kDa)	5-45 °C 1 - 1,5 bar	(CASSANO et al., 2008)
Maçã	MF – PS (0,3 µm)	30 °C 2 bar	(AGUIAR et al., 2012)
Pequi	MF – C (0,22 µm)	25 °C 0,6 bar	(MAGALHÃES, CARDOSO; REIS, 2018)
Tomate	MF – PVDF (0,45 µm)	25 – 65 °C 1 - 3 bar	(RAZI; AROUJALIAN; FATHIZADEH, 2012)
Melão	MF-C (0,1 µm)	30 °C 3 bar	(GOMES et al., 2013)

*C – cerâmica; PVDF – fluoreto de polivinilideno; PS – polisulfona; PES – polietersulfona; TAC – triacetato de celulose; FFC – filme fino composto.

3.6 CONSIDERAÇÕES GERAIS

É importante destacar o araçá-vermelho como potencial insumo a ser explorado, devido à sua palatabilidade (sabor exótico) e potencial nutricional. Este fruto apresenta quantidade significativa de compostos fenólicos, carotenoides e ácidos graxos insaturados, possuindo propriedades benéficas à saúde como atividade

antioxidante e antimicrobiana. Apesar de existirem estudos que se concentram na quantificação de compostos bioativos do araçá, as informações ainda são escassas. Este pode ser inserido em sistemas produtivos, com grande potencial a ser explorado, pois seu uso ainda é restrito às áreas de produção, e seu consumo é baseado em seu tempo de vida útil e ao usuário local (FRANZON et al., 2009).

Não há na literatura um estudo a respeito da obtenção de extrato aquoso clarificado de araçá-vermelho. Neste contexto, este trabalho visa aprofundar e avaliar os procedimentos que resultem na extração aquosa de compostos bioativos em frutos do araçá-vermelho estudando os parâmetros e a cinética de operação. Em conjunto, também foram realizados os ensaios de microfiltração e ultrafiltração do extrato da polpa do araçá-vermelho com a finalidade de analisar os fenômenos e as variáveis associadas ao longo do processamento para a obtenção do extrato clarificado, buscando os parâmetros mais adequados para a aquisição de um produto de qualidade, com menor perda de compostos bioativos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

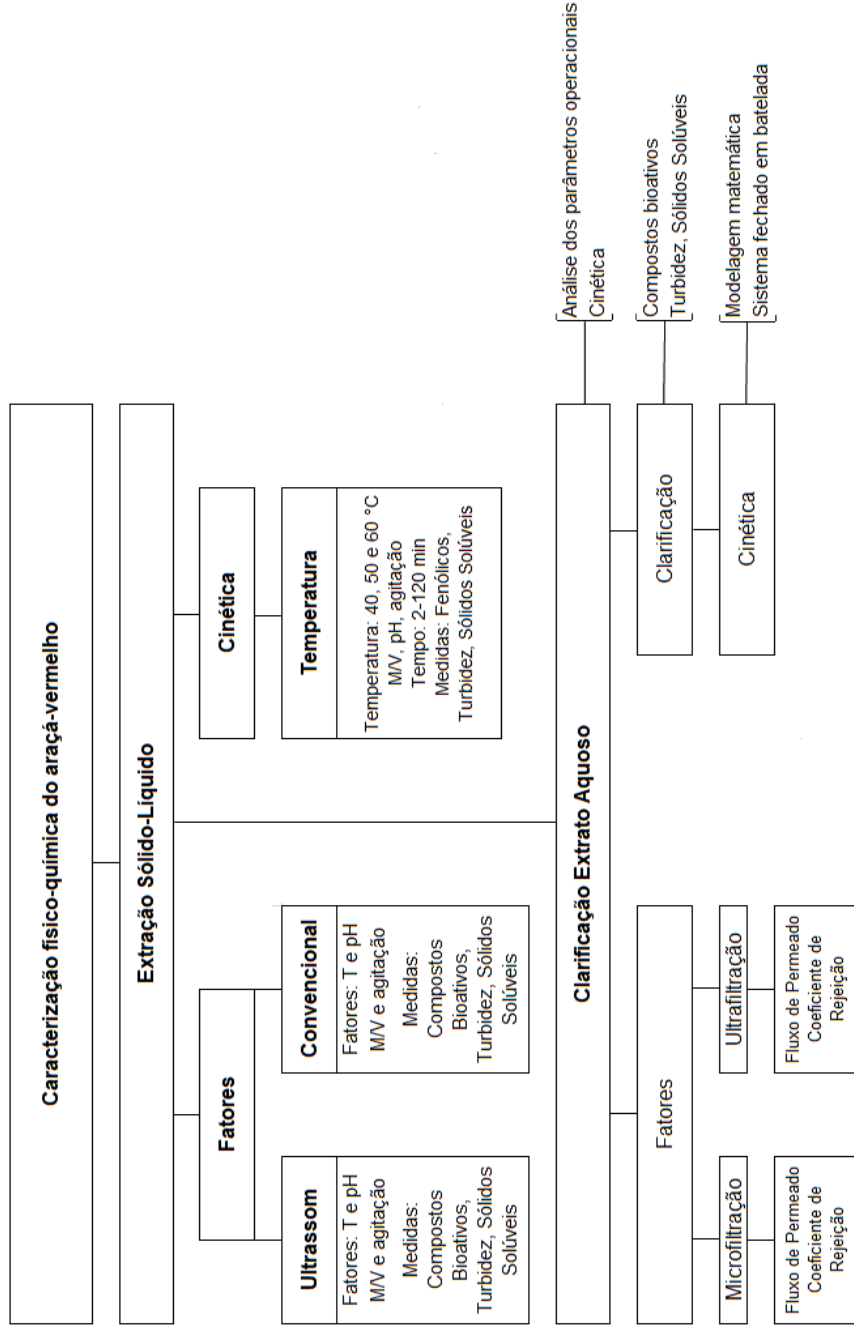
As amostras de araçá-vermelho foram colhidas na cidade de Curitiba-PR, (coordenadas geográficas: -25.27257 latitude Sul, -49.14026 longitude Oeste). Os frutos foram incorporados no Herbário UPCB da Universidade Federal do Paraná (UFPR) sob o número de registro 91633 (Apêndice A – Figura IIA).

Uma vez coletados, os frutos foram selecionados, descartando-se os avariados. Em seguida, foram lavados com água corrente para eliminação de sujidades, sendo posteriormente imersos em solução a 200 ppm de hipoclorito de sódio (NaClO) durante um período de 15 minutos. Finalizado o processo, os mesmos foram enxaguados, retirando-se o excesso de umidade com o auxílio de papel toalha. Os frutos foram triturados em um moinho de facas e peneirados em peneira de 8 mesh (tamanho médio em 2,32 mm). O material obtido foi acondicionado em embalagens plásticas de polietileno e congelados a -18 °C.

Os reagentes e padrões utilizados nas análises de flavonoides e atividade antioxidante (DPPH, TPTZ, ABTS) foram adquiridas da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA), metanol grau HPLC foi obtido pela Panreac (Barcelona, Espanha), persulfato de potássio e etanol absoluto foram comprados da Neon (São Paulo, SP, Brazil). As enzimas α -amilase, protease e amiloglucosidase foram fornecidas pela Granotec, (Araucária, PR, Brasil).

A Figura 5 ilustra a sequência de operações e as variáveis estudadas durante o processo de obtenção do extrato clarificado de araçá-vermelho.

FIGURA 5 – ORGANOGRAMA DA METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DO EXTRATO CLARIFICADO A PARTIR DE DELINEAMENTO 3²



Variáveis em estudo - T: temperatura (40, 50 e 60 °C), MV: relação massa de amostra/volume de solvente (0,5; 1,0 e 1,5 %), agitação (50, 100 e 150 rpm – convencional) e (270, 370 e 470 rpm), pH (2,0; 2,25 e 2,5)

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ARAÇÁ-VERMELHO

4.2.1 Composição centesimal

As análises foram realizadas em laboratórios situados na Universidade Federal do Paraná, sendo eles: o Laboratório de Emulsões (Emultec) e o Laboratório de Análise de Alimentos do Programa de Pós-graduação em Alimentação e Nutrição. Para a caracterização, o fruto foi submetido às análises de umidade, cinzas totais, lipídeos, proteína bruta e fibras totais conforme protocolo do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008).

A umidade foi determinada pela perda de massa das amostras em estufa até obtenção de massa constante. O teor de cinzas foi realizado pela diferença de massas após incineração em mufla. A fração lipídica foi quantificada a partir da técnica de extração direta em Soxhlet empregando éter de petróleo. O conteúdo de fibras foi quantificado por metodologia enzimática-gravimétrica utilizando α -amilase, protease e amiloglicosidase. Para proteínas foi empregada a técnica de digestão por Kjeldahl usando fator de conversão em nitrogênio (N) em 5,75. O teor de carboidrato foi calculado pela diferença: $(100\% - (\% \text{ umidade} + \% \text{ cinzas} + \% \text{ lipídios} + \% \text{ proteínas} + \% \text{ fibras totais}))$; de acordo com a Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.2.2 pH

As medições de pH foram feitas em pHmetro digital (GEHAKA, modelo PG 1800; precisão de $\pm 0,02$ e confiança de 95%). O equipamento foi calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0 conforme as instruções do fabricante.

4.2.3 Sólidos solúveis

A determinação do teor de sólidos solúveis foi executada através de um refratômetro de bancada (Biobrix - modelo 2WAJ) situado no Laboratório de Pesquisa Experimental I (LPEI/DEQ – UFPR). As leituras foram realizadas diretamente no equipamento e os resultados expressos em °Brix.

4.2.4 Extrato seco

Para a quantificação do extrato seco total foi empregada a técnica gravimétrica descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), que consiste em secar a amostra desejada, evaporando-se a água e substâncias voláteis presentes. O extrato seco total foi determinado pela diferença de massa de amostra antes e depois da secagem.

4.2.5 Turbidez

A turbidez das amostras foi determinada utilizando o turbidímetro digital (Policontrol, modelo AP 2000). O equipamento compara o espalhamento de um feixe de luz ao passar pela amostra com o espalhamento de um feixe de igual intensidade ao passar por uma suspensão padrão.

Os resultados foram expressos em Unidade Nefelométrica de Turbidez (NTU) e a calibração foi realizada com suspensões padrões de 0,1; 20; 100 e 800 NTU.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A estrutura morfológica do araçá-vermelho foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio VEGA3 LMU (Tescan, República Tcheca), sob vácuo e com uma tensão aceleradora de 15 kV. As micrografias foram obtidas com ampliação de 180x e 200x.

4.3 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

4.3.1 Determinação de compostos fenólicos totais

A quantificação do teor de fenólicos totais foi executada através da metodologia proposta por SINGLETON et al., (1999). Para a análise, adicionou-se 0,5 mL de extrato e em seguida 2,5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu a 0,2 N. A mistura permaneceu em repouso por 5 minutos, à temperatura ambiente e no escuro. Posteriormente, adicionou-se à mistura 2 mL de Na_2CO_3 5%, incubando por 2 h no escuro. A medida de absorbância foi executada em espectrofotômetro (marca Shimadzu, modelo UV-1800) a 760 nm.

Os resultados foram expressos em equivalentes de ácido gálico (mg EAG/100 g de fruto) na amostra analisada, após construção de curva de calibração e obtenção da equação da reta (Apêndice A) com o padrão de ácido gálico PA (Sigma-Aldrich, RJ) na concentração de 0 a 0,90 mg L⁻¹.

4.3.2 Flavonoides totais

A determinação de flavonoides totais dos extratos foi realizada pelo método proposto por ZHISHEN et al., (1999). A absorbância foi medida a 510 nm em um espectrofotômetro UV-Vis (Global Analyzer). A catequina foi utilizada

como padrão e os resultados foram expressos em mg de equivalente de catequina (EC) por litro de extrato (mg EC L^{-1}).

4.3.3 Atividade antioxidante por radical ABTS

A análise de atividade antioxidante pelo método ABTS (2,2"-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) foi realizada com base no procedimento descrito por RE et al. (1999). A quantificação foi realizada utilizando uma curva analítica de Trolox, e os resultados foram expressos como capacidade antioxidante em equivalente de Trolox (μmol) por litro de extrato ($\mu\text{mol ET L}^{-1}$).

4.3.4 Atividade antioxidante por radical DPPH

O ensaio DPPH (Capacidade de sequestro do radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH)) foi realizado pelo método descrito por BRAND-WILLIAMS et al. (1995), sendo a quantificação realizada por meio de curva analítica de Trolox e os resultados foram expressos como capacidade antioxidante em equivalente de Trolox por litro de extrato ($\mu\text{mol ET L}^{-1}$).

4.3.5 Atividade antioxidante por radical FRAP

A avaliação do potencial antioxidante dos extratos de araçá-vermelho, mediante ação de redução de íons ferro, foi conduzida de acordo com BENZIE e STRAIN (1996). Para a etapa de quantificação, foi construída uma curva analítica de Trolox, e os resultados foram expressos em μmol de equivalentes de Trolox por litro de extrato ($\mu\text{mol ET L}^{-1}$).

4.4 PREPARO DOS EXTRATOS

Os extratos foram obtidos com base na metodologia empregada por MEDINA et al. (2011). As massas de araçá-vermelho foram pesadas em balança analítica, seguida da adição de água destilada acidificada com ácido cítrico a 0,1% (Alphatec - São Paulo, SP). Os frascos foram então cobertos com papel alumínio e submetidos à extração durante 2 horas. Transcorrido o tempo, as amostras foram filtradas em papel de filtro Whatmann n° 01, sendo acondicionadas em embalagens de vidro de cor âmbar até o momento das análises. Para a obtenção dos extratos, primeiramente foram estudados dois blocos de experimentos em batelada: (1) extração convencional e (2) extração assistida por ultrassom, descritos a seguir.

4.4.1 Extração convencional

A extração convencional foi realizada em uma incubadora orbital (Tecnal, modelo TE-421), empregando dois planejamentos experimentais 3^2 para avaliar as variáveis de processo: agitação (50, 100 e 150 rpm); relação massa de amostra/volume de solvente (fruto/volume): (0,5; 1,0 e 1,5% m/v); pH (2,0; 2,25 e 2,5), medido por pHmetro (GEHAKA, modelo PG 1800) e temperatura (40, 50 e 60 °C).

4.4.2 Extração assistida por ultrassom

A extração assistida por ultrassom foi realizada em lavadora ultrassônica (Eco-Sonics, modelo Q 9.5L), empregando agitador mecânico (IKA, modelo RW 20) com agitação constante a 270, 370 e 470 rpm. Os demais parâmetros avaliados foram semelhantes aos empregados na metodologia convencional, utilizando dois planejamentos 3^2 para execução dos ensaios.

Posteriormente, para avaliar exclusivamente o efeito do uso do ultrassom, foram conduzidos experimentos na lavadora ultrassônica a 60 °C, na proporção de fruto/solvente de 1,5% (m/v) e agitação mecânica a 370 rpm em extração assistida e não assistida por ultrassom (convencional), no tempo de 2 horas.

4.5 PLANEJAMENTO EXPLORATÓRIO: IDENTIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS

Para o estudo da influência das variáveis temperatura, agitação, razão mássica de araçá/água e pH, foram realizados dois planejamentos experimentais 3^2 visando a otimização do processo de extração do araçá-vermelho.

4.5.1 Efeito da agitação e relação massa de amostra/volume de solvente

Os experimentos foram feitos a partir de um planejamento fatorial 3^2 , onde a agitação (X_1) e a relação massa de amostra/volume de solvente (X_2) foram estabelecidas como variáveis independentes para verificação dos seus efeitos sobre a extração.

Com base na metodologia de MEDINA et al. (2011), as variáveis fixas de extração são: tempo de 2 h, solvente água (acidificada com ácido cítrico 0,1%) e temperatura de 50 °C. O esquema experimental inclui 3 pontos axiais, totalizando 9 ensaios. Os níveis de variações e as variáveis independentes estão citados nas Tabelas 5 e 6.

TABELA 5: VARIÁVEIS INDEPENDENTES E NÍVEIS UTILIZADOS NO DELINEAMENTO FATORIAL 3² PARA A POLPA DO ARAÇÁ VERMELHO.

Variáveis independentes	Níveis		
	-1	0	+1
Agitação (rpm) – X ₁	50	100	150
Relação massa de amostra/volume de solvente (%) - X ₂	0,5	1,0	1,5

FONTE: Autora (2019).

TABELA 6: MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 3² DAS VARIÁVEIS AGITAÇÃO E RELAÇÃO MASSA DE AMOSTRA/VOLUME DE SOLVENTE.

Ensaio	X ₁	X ₁	X ₂
	(convencional)	(ultrassom)	
1	0 (370)	0 (100)	+1 (1,5)
2	+1 (470)	+1 (150)	0 (1,0)
3	-1 (270)	-1 (50)	-1 (0,5)
4	-1 (270)	-1 (50)	0 (1,0)
5	+1 (470)	+1 (150)	+1 (1,5)
6	0 (370)	0 (100)	-1 (0,5)
7	+1 (470)	+1 (150)	-1 (0,5)
8	-1 (270)	-1 (50)	+1 (1,5)
9	0 (370)	0 (100)	0 (1,0)

X₁ = agitação (rpm); e X₂ = relação massa de amostra/volume de solvente (%). Variáveis independentes fixas: solvente água (acidificada com ácido cítrico 0,1%), tempo de extração (2h), temperatura (50 °C) e pH 2,25.

4.5.2 Efeito do pH e temperatura

Um segundo planejamento experimental foi realizado para avaliar o efeito do pH e da temperatura, sendo estes realizados a partir de um planejamento fatorial 3², onde pH (X₁) e temperatura (X₂) são estabelecidos como variáveis independentes.

As variáveis fixas de extração são tempo de 2 h, solvente água (acidificada com ácido cítrico 0,1%), relação massa de amostra/volume de solvente de 1 %, com agitação (100 rpm - convencional) e (370 rpm – ultrassom). Os níveis e as variáveis independentes estão apresentados nas Tabelas 7 e 8.

TABELA 7: VARIÁVEIS INDEPENDENTES E NÍVEIS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2² PARA POLPA DO ARAÇÁ-VERMELHO.

Variáveis independentes	Níveis		
	-1	0	+1
pH – X ₁	2,00	2,25	2,50
Temperatura (°C) - X ₂	40	50	60

FONTE: Autora (2019).

TABELA 8: MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 3² DAS VARIÁVEIS pH E TEMPERATURA.

Ensaio	X ₁	X ₂
1	0 (50)	+1 (2,5)
2	+1 (60)	0 (2,25)
3	-1 (40)	-1 (2,0)
4	-1 (40)	0 (2,25)
5	+1 (60)	+1 (2,5)
6	0 (50)	-1 (2,0)
7	+1 (60)	-1 (2,0)
8	-1 (40)	+1 (2,5)
9	0 (50)	0 (2,25)

X₁ = Temperatura (°C); e X₂ = pH. Variáveis independentes fixas: relação massa de amostra/volume de solvente (1%), agitação (100 rpm – convencional), (370 rpm – ultrassom) e tempo de extração (2h).

4.6 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO

A curva de cinética foi realizada de acordo com as variáveis que apresentaram melhores resultados de extração para as metodologias convencional e assistida por ultrassom. No intervalo de tempo de 2 a 90 min, uma alíquota (equivalente a 0,5% do volume total do extrato) foi retirada, filtrada e analisada em relação ao teor de compostos fenólicos.

4.7. MODELAGEM CINÉTICA

A partir dos dados experimentais obtidos das cinéticas de extração dos compostos fenólicos do araçá-vermelho, foram avaliados os mecanismos de transferência de massa mais relevantes para os processos de extração estudados. Para tanto, os dados cinéticos foram submetidos aos modelos cinéticos clássicos de transferência de massa, usualmente empregados em processos de extração sólido-líquido em batelada, sendo (GERKE et al., 2018):

- a) Modelo empírico de Peleg.
- b) Modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.
- c) Modelo de difusão interna de Crank.

4.7.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem, equação (4.1), avalia a variação da concentração do soluto em meio líquido a partir de um gradiente de concentração linear ($C_{eq} - C$) e uma constante cinética de primeira ordem (k). Este modelo negligencia a difusão interna do soluto (PIN et al., 2011).

$$\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot (C_{eq} - C) \quad (4.1)$$

Sendo:

- C - concentração do soluto na fase líquida (mg L^{-1});
- t - tempo de extração (min);
- k_1 - constante cinética de primeira ordem (min^{-1});
- C_{eq} - concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}).

A equação diferencial pode ser facilmente integrada e, considerando que o solvente inicialmente está isento de soluto $C(0) = 0$, pode ser reescrita conforme a equação (4.2).

$$C(t) = C_{eq} \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (4.2)$$

4.7.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

De maneira análoga ao modelo anterior, o modelo de pseudo-segunda ordem, equação (4.3), avalia influência quadrática do gradiente linear de concentração dos compostos fenólicos extraídos, mediante uma constante cinética de segunda ordem (k_2). Este modelo negligencia a difusão interna do soluto.

$$\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot (C_{eq} - C)^2 \quad (4.3)$$

Sendo:

- C - concentração do soluto na fase líquida (mg L^{-1});
- t - tempo de extração (min);
- k_2 - constante cinética de primeira ordem (min^{-1});
- C_{eq} - concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}).

A equação diferencial pode ser facilmente integrada e, considerando que o solvente inicialmente está isento de soluto $C(0) = 0$, pode ser reescrita conforme a equação (4.4).

$$C(t) = \frac{C_{eq}^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + C_{eq} \cdot k_2 \cdot t} \quad (4.4)$$

4.7.3 Modelo de Peleg

O modelo empírico de Peleg (PELEG, 1988), usado para descrever curvas de sorção, foi adaptado para processos de extração sólido-líquido, equação (4.3).

$$C(t) = C_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 t} \quad (4.5)$$

Sendo:

- C - concentração do soluto na fase líquida (mg L^{-1});
- C_0 - concentração do soluto na fase líquida no tempo zero (mg L^{-1});
- K_1 - taxa constante de Peleg (min L mg^{-1});
- K_2 - constante de capacidade de Peleg (L mg^{-1})

4.7.4 Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula foi concebido a partir da Segunda Lei de Fick, conforme solução analítica aproximada obtida por CRANK (1975). Este modelo considera que não há resistência à transferência de massa externa e que a difusão interna controla o transporte do soluto do sólido para a fase líquida.

A equação geral (4.6), resultante do balanço diferencial aplicado ao interior de uma partícula esférica, é escrita em função da concentração do soluto no sólido durante o tempo de extração, $X(t)$, através do balanço de massa para a partícula sólida, considerando que a concentração inicial no líquido é zero, equação (4.7).

$$X = X_0 + (X_{eq} - X_0) \cdot \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp \left\{ -\frac{Dn^2\pi^2 t}{R^2} \right\} \right] \quad (4.6)$$

$$X = X_0 - C \cdot \frac{V}{m} \quad (4.7)$$

Sendo:

- X_0 - concentração inicial do soluto no sólido (mg.g^{-1});
- X_{eq} - concentração do soluto no sólido no equilíbrio (mg.g^{-1});
- V - volume de água total utilizado na extração (L);
- m - massa de murici vermelho submetida à extração (g).

O valor de X_0 foi estabelecido por meio de referência específica do araçá vermelho, de acordo com DENARDIN et al. (2015), de 660,19 mg / 100 g.

4.8 CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO DE ARAÇÁ-VERMELHO POR PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA

Para a etapa de clarificação, os extratos aquosos de araçá-vermelho (5% m/v de fruto/água, pH 2,25, 60 °C, 470 rpm) foram inicialmente submetidos ao processo de filtração utilizando-se peneira de aço inox (abertura de 0,075 mm – 200 mesh). Em seguida, realizaram-se os ensaios de clarificação por membranas de microfiltração e ultrafiltração para avaliar o melhor desempenho em relação ao teor de turbidez e perda de compostos bioativos nos extratos.

4.8.1 Módulo de microfiltração e ultrafiltração

Para os ensaios de clarificação dos extratos, foi utilizada a unidade de microfiltração e ultrafiltração, instalada no laboratório de Emulsões (EMULTEC/UFPR). A unidade de separação por membranas adotada é ilustrada na FIGURA 6.

Para o processo de clarificação, os extratos de araçá-vermelho, foram submetidos ao processo de separação por membranas porosas (micro e

ultrafiltração) em regime de batelada com o intuito de obter um extrato final límpido com o mínimo de perda de compostos bioativos. Para tal, os extratos foram empregados em diferentes sistemas de membranas (microfiltração e ultrafiltração) com o objetivo de avaliar a variação de parâmetros no decorrer do processo, como remoção de turbidez, teor de compostos bioativos e fluxo de permeado.

FIGURA 6 - UNIDADE DE ULTRAFILTRAÇÃO E MICROFILTRAÇÃO POLIMÉRICA.



FONTE: GERKE, (2016).

As membranas utilizadas foram de configuração fibra oca, sendo:

- a) Microfiltração: polieterimida, diâmetro de poro de $0,44\ \mu\text{m}$ e área superficial de $0,056\ \text{m}^2$;
- b) Ultrafiltração: polietersulfona, diâmetro nominal de corte, *cut-off* de 50 kDa, e área superficial de $0,036\ \text{m}^2$).

Para a análise da clarificação do extrato foram estudados os seguintes parâmetros: fluxo de permeado (J_p), fator de concentração (FC), coeficiente de rejeição (CR) e turbidez (NTU).

4.8.2 Parâmetros de resposta de microfiltração e ultrafiltração

4.8.2.1 Fluxo de permeado

Definido pela quantidade de permeado (em massa ou volume) obtida por área de membrana e por tempo, equação (4.7).

$$J = \frac{m_p}{t \cdot A_p} \quad (4.7)$$

Sendo:

- J - correspondente ao fluxo de permeado ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$);
- m_p - massa de permeado (kg);
- t - tempo de filtração (h);
- A_p - área de permeação da membrana (m^2).

4.8.2.2 Coeficiente de rejeição

O coeficiente de rejeição é uma medida da relação entre o soluto que permeia a membrana e o que é retido na sua superfície, equação (16).

$$CR = \left(1 - \frac{NTU_{permeado}}{NTU_{alimentação}} \right) \cdot 100 \quad (4.8)$$

Sendo:

- CR - coeficiente de rejeição (%);
- $NTU_{permeado}$ - concentração de sólidos do permeado (NTU);
- $NTU_{alimentação}$ - concentração de sólidos de alimentação (NTU).

As concentrações de sólidos suspensos são obtidas pela leitura das amostras em um turbidímetro (POLICONTROL, modelo AP 2000).

4.8.2.3 Fator de concentração

O fator de concentração (FC) é a razão da massa inicial da alimentação pela massa do retentado, representado pela equação (4.9):

$$FC = \frac{m_{alim}}{m_{retentado}} \quad (4.8)$$

Sendo:

- m_{alim} - massa de extrato inicial na alimentação (kg); e
- $m_{retentado}$ - massa de extrato final obtida no retentado (kg).

4.8.2.4 Turbidez

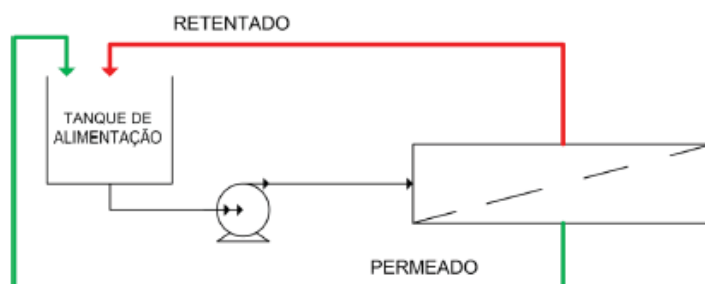
A turbidez do extrato foi determinada pelo instrumento turbidímetro de bancada (POLICONTROL, modelo AP 2000), onde os resultados foram expressos em Unidade Nefelométrica de Turbidez (NTU) e a calibração foi realizada com suspensões padrões de <0,1; 20; 100 e 800 NTU.

4.8.3 Ensaios de Microfiltração e Ultrafiltração em Regime Fechado

Ensaios de microfiltração (membrana cerâmica e polimérica) e ultrafiltração (membrana polimérica) foram conduzidos em sistema fechado com reciclo total com o objetivo de avaliar o efeito da pressão transmembrana no fluxo do permeado.

O modo de operação em regime de reciclo total tem por finalidade realizar o reciclo das correntes de permeado e retentado ao tanque de alimentação com o objetivo de manter o volume de extrato constante.

FIGURA 7 - PROCESSO EM SISTEMA FECHADO.



FONTE: SILVA (2013).

Os ensaios consistem em utilizar diferentes pressões transmembrana a fim de registrar valores de fluxo (minuto a minuto) em cada condição. Para cada experimento foram adotadas diferentes pressões de trabalho que variaram de 0,1 MPa a 1,1 MPa, empregando aproximadamente 2,0 kg de extrato, sob temperatura ambiente.

Ao final do ensaio foram coletadas amostras das correntes de permeado, retentado e alimentação que foram submetidas às análises de turbidez (seção 4.2.5), pH (seção 4.2.2) e quantificação de compostos bioativos (teor de fenólicos totais, flavonoides e atividade antioxidante), 4.3.1, 4.3.3 a 4.3.5 e 4.3.2, respectivamente.

4.8.4 Estudo cinético do processo de clarificação do extrato de araçá-vermelho

A cinética foi avaliada em regime fechado em batelada, que consiste na remoção contínua do permeado, provocando a diminuição do volume de solução inicial, permitindo a caracterização do comportamento dinâmico do processo de clarificação para avaliação dos parâmetros de resposta como fluxo de permeado, fator de concentração, coeficiente de rejeição e turbidez.

No início de cada ensaio, o sistema foi processado com água e ajustado às condições operacionais do experimento para medição do fluxo de água pela membrana limpa, sendo então drenado. Em seguida, o extrato aquoso de araçá-vermelho previamente homogeneizado foi submetido à clarificação.

4.8.4.1 Análise das resistências em série

O modelo das resistências em série avalia a contribuição total dos principais componentes resistivos ao fluxo de permeado (J_p), descrito em função da pressão transmembrana e da resistência total, conforme a equação (4.9):

$$J_p = \frac{\Delta p}{\mu \cdot R_T} \quad (4.9)$$

Sendo:

- Δp - pressão transmembrana (MPa);
- μ - viscosidade do permeado (Pa.s); e
- R_T - resistência total ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$).

A resistência total (R_T) é a somatória dos efeitos resistivos ao fluxo de permeado, indicados conforme a equação (4.10):

$$R_T = R_m + R_F + R_P \quad (4.10)$$

Sendo:

- R_m - resistência específica da membrana ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$);
- R_F - resistência devido à formação de *fouling* (irreversível) ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$);
- R_P - resistência devido à camada de polarização ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$).

O valor da resistência intrínseca da membrana, R_m , é obtido a partir da medida de fluxo com água para a membrana limpa (J_w) e a viscosidade da água (μ_j), equação (4.11).

$$R_m = \frac{\Delta p}{J_w \cdot \mu_j} \quad (4.11)$$

A resistência devido à formação de *fouling* (R_F) é determinada a partir da relação dos dados do fluxo de água limpa após procedimento com a solução (extrato de araquá-vermelho) e com a viscosidade da água, equação (4.12).

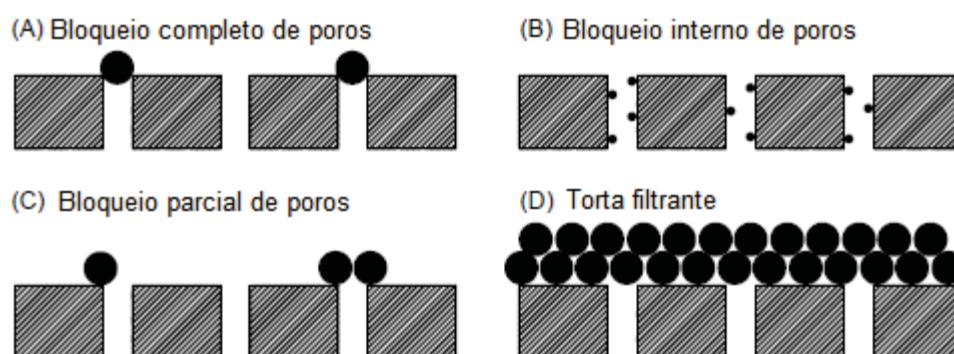
$$R_F = \frac{\Delta_p}{J'_w \cdot \mu_w} - R_m \quad (4.12)$$

A viscosidade permeado obtido na clarificação do extrato bruto de araquá-vermelho (μ_v) foi assumida equivalente a viscosidade da água (μ_w) a temperatura ambiente de 25°C, no valor de 0,8903 cP.

4.8.4.2 Modelo do bloqueio de poros

A incrustação (*fouling*) é geralmente definida como um processo que resulta em uma perda de desempenho de uma membrana devido à deposição de substâncias suspensas ou dissolvidas em sua superfície externa. Isso pode ocorrer devido a diversos fatores que podem vir a interferir na incrustação como adsorção, interações químicas, formação de torta e bloqueio de poros por partículas. Esses modos podem levar ao bloqueio total ou parcial da área de membrana ativa ou à deposição de uma camada na superfície da membrana (figura 8).

FIGURA 8 - MECANISMOS DE INCRUSTAÇÃO (FOULING) DE MEMBRANAS POROSAS.



FONTE: CUI e MURALIDHARA (2010).

A modelagem é uma ferramenta importante para avaliar os comportamentos de *fouling* que geralmente são complexos de observar. Os possíveis mecanismos de *fouling* da membrana podem ser determinados pela observação de qual modelo descreve mais apropriadamente o comportamento de filtração ao longo do processo de operação.

Os modelos de bloqueio de poros, propostos por HERMIA (1982) e adaptados por FIELD et al. (1995) e BARROS et al. (2003), são obtidos a partir da integração da equação (22) para cada índice correspondente ao mecanismo de bloqueio de poros.

$$\frac{dJ_p}{dt} = -k_n \cdot (J_p - J^*) \cdot J_p^{2-n} \quad (4.13)$$

Sendo:

- k_n - coeficiente experimental de bloqueio de poros;
- J^* - fluxo de permeado ideal para que não ocorra *fouling* ($\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$);
- n - corresponde ao coeficiente experimental que determina o mecanismo de bloqueio dos poros.

Os modelos de bloqueio de poros integrados a partir da equação (22) são apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 – MODELOS DE BLOQUEIO DE POROS, EQUAÇÕES DE TRANSPORTE E COMPORTAMENTOS FENOMENOLÓGICOS.

Modelo de bloqueio de poros	Equação	n	Comportamento Fenomenológico
Bloqueio completo de poros (Fig. 8a)	$J(t) = J_{lim} + (J_0 - J_{lim}) \cdot \exp^{-k_{2,0} \cdot t}$	2,0	Partículas maiores que o tamanho dos poros; a área ativa da membrana (poros) atingida pelas partículas é bloqueada.
Bloqueio interno de poros (Fig. 8b)	$\frac{1}{J^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} + k_{1,5} \cdot t$	1,5	Partículas menores que o tamanho do poro penetram nos poros e ficam adsorvidas ou depositadas no mesmo.
Bloqueio parcial de poros (Fig. 8c)	$k_1 t = \frac{1}{J_{lim} \left[\ln \left(\frac{J_0 - J_{lim}}{J_0} \right) \cdot \left(\frac{J}{J - J_{lim}} \right) \right]}$	1,0	Qualquer partícula que atinja um poro pode selá-lo com o tempo. As partículas podem atravessar um poro e não bloqueá-lo completamente.
Torta filtrante (Fig. 8d)	$k_0 \cdot t = \frac{1}{J_{lim}^2} \cdot \left[\ln \frac{J}{J_0} \cdot \frac{J_0 - J_{lim}}{J - J_{lim}} - J_{lim} \cdot \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) \right]$	0	Formação de uma torta na superfície da membrana causada pelas partículas que não entram nos poros.

FONTE: adaptado de CUI e MURALIDHARA (2010).

Sendo:

- J_0 – valor hipotético do fluxo de permeado no tempo zero;
- J_{lim} – valor de fluxo de permeado que se aproxima da região pseudo-estacionária, estimado pelo valor medido no último minuto de operação, que se aproxima ao fluxo da região estacionária.

4.8.5 Limpeza

A limpeza é um processo complexo que envolve a remoção de incrustações que se comportam como sólidos coesivos depositados na superfície da membrana. Esta etapa é importante para a vida útil das membranas, podendo ser significativamente estendida pelo emprego de procedimentos adequados de limpeza, operação e manutenção, o que terá o maior impacto econômico para a unidade produtiva (PABBY et al., 2009).

Dessa forma, após os experimentos, o sistema foi submetido a um procedimento de limpeza que se iniciou pela lavagem manual do tanque com

água para a remoção de partículas aderidas na parede. Em seguida, foi realizado o enxágue do sistema para retirada da camada polarizada da membrana (a quantidade de água deionizada utilizada foi em volume suficiente para que o teor de sólidos solúveis da água empregada fosse igual à zero).

Uma vez removida à água, foi feita a leitura de fluxo de água pela membrana com *fouling* (J_w'). Realizou-se, também, a limpeza química da membrana, cujos procedimentos consistem em deixar a membrana imersa em solução de NaOH 0,1 M durante 24 horas, seguida por imersão em solução de NaClO 500 ppm por 1 hora. Por fim, a membrana foi submetida a sucessivos enxágues, onde posteriormente mediu-se novamente o fluxo de água para verificar a eficácia da limpeza. Caso o valor fosse menor que o obtido em ensaios anteriores, a membrana era submetida novamente ao ciclo de limpeza.

4.9 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e a comparação das médias foi realizada pelo teste de Tukey post hoc ($p < 0,05$), utilizando o software STATISTICA (versão 10, StatSoft Inc., Tulsa, EUA).

A análise dos modelos matemáticos foi realizada mediante ajuste dos parâmetros e verificação do ajuste destes por meio de regressão não-linear pelo método numérico de estimação de Levenberg-Marquardt, utilizando o software STATISTICA (versão 10, StatSoft Inc., Tulsa, EUA).

A qualidade dos ajustes dos modelos matemáticos, quanto aos dados experimentais, foi avaliada mediante a estimativa do coeficiente de determinação (R^2), e pelo erro médio relativo (EM), equação (4.20).

$$EM = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^{NE} \frac{|y_i^{EXP} - y_i^{CALC}|}{y_i^{EXP}} \quad (4.15)$$

Sendo:

- y_i^{EXP} - valor experimental da variável analisada;
- y_i^{CALC} - valor da variável analisada estimado pelos modelos matemáticos;
- n - número de observações experimentais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ARAÇÁ-VERMELHO

5.1.1 Composição centesimal

Os valores para a composição centesimal do araçá podem ser observados na Tabela 10, assim como os dados encontrados na literatura.

TABELA 10: COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO ARAÇÁ-VERMELHO

Análise	Valor (g 100 g ⁻¹)	Literatura
Umidade	80,6 ± 0,1	81,56 ± 0,02 (NORA et al, 2014)
Cinzas	0,89 ± 0,02	0,63 ± 0,01 (PEREIRA et al., 2012)
Lipídeos	3,95 ± 0,35	1,53 ± 0,01 (PEREIRA et al., 2012)
Proteína	0,63 ± 0,01	0,57 (REISSIG et al., 2015)
Carboidratos	9,82 ± 2,23	10,83 (REISSIG et al., 2015)
Fibras	4,11 ± 1,75	4,53 ± 0,18 (SANTOS et al., 2018)

Os resultados obtidos foram semelhantes ao relatado por NORA et al. (2014) para umidade em frutos inteiros de araçá-vermelho. Estudo realizado por SANTOS et al., (2007) mostra que o araçá apresenta teor de 79,3% de umidade, resultado aproximado ao encontrado neste trabalho. PEREIRA et al., (2012) caracteriza o araçá como um fruto com teor de cinzas superior em relação a outros frutos como a guabiroba (0,47g/100g) e uvaia (0,23 g/100g); entretanto, para o teor de lipídeos, o presente estudo apresentou valores maiores que os

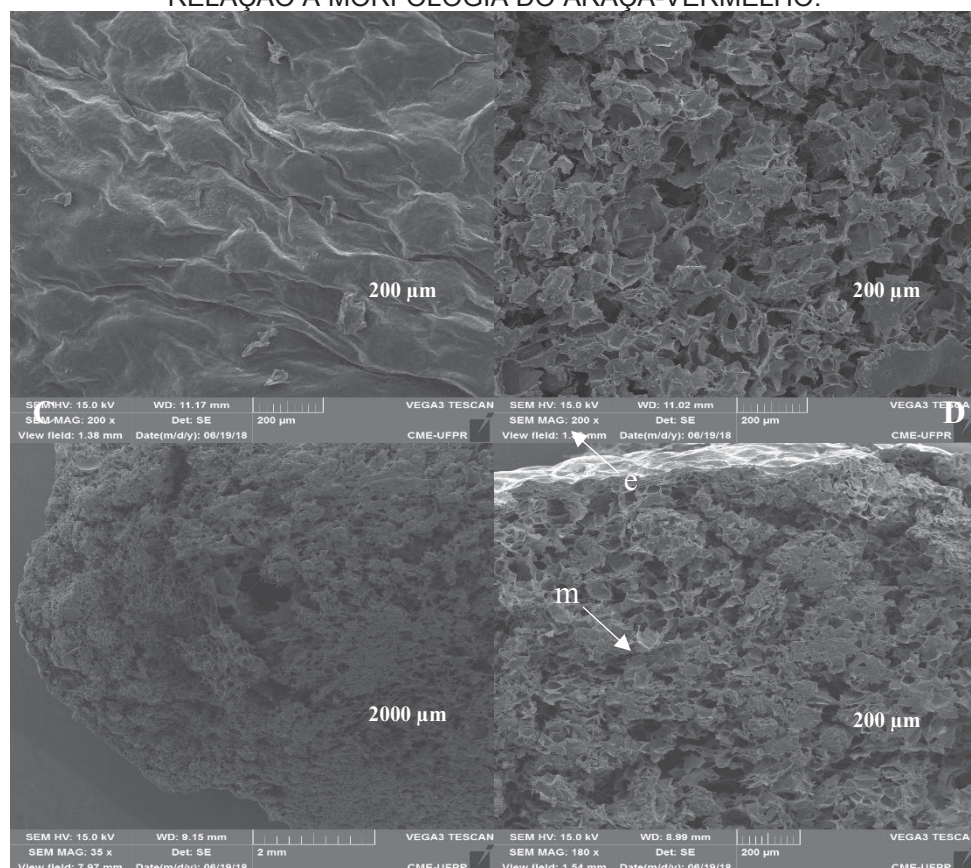
encontrados na literatura, provavelmente essas diferenças ocorreram devido à presença de sementes e à espécie de fruto.

REISSIG et al., (2015) caracterizou a polpa de araçá-vermelho descrevendo teores de proteínas (0,57%) e carboidratos (10,83%) próximos aos determinados neste trabalho. Para fibras totais, o fruto apresenta o teor de 4,11%, sendo inferior ao encontrado por SANTOS et al. (2007) que avaliou o fruto inteiro do araçá-vermelho. Esses valores podem sofrer variações em função de alguns fatores como o índice pluviométrico, altitude, clima, solo, material genético, época de produção e estágio de maturação do fruto (BRASIL, 2016).

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 9 apresenta a visualização de diferentes partes do fruto por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

FIGURA 9- IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) EM RELAÇÃO À MORFOLOGIA DO ARAÇÁ-VERMELHO.



Imagens em diferentes porções do fruto: secção longitudinal externa do epicarpo (A), secção longitudinal interna do epicarpo (B), secção longitudinal do mesocarpo (C) e secção transversal do fruto com epicarpo (e) e mesocarpo (m), (D).

As imagens A e D permitem observar a parede externa do fruto (epicarpo), que apresenta uma superfície fina, irregular, rugosa e não porosa. Assim como, é possível notar resíduos do mesocarpo aderidos na região interna (imagem B), sendo esta composta por células bastante irregulares e porosas. Para a região do mesocarpo (imagem C) é observa-se que o tecido apresenta paredes espessas, com grandes espaços intercelulares.

Estas imagens sugerem que, pela morfologia do fruto, a metodologia empregando ultrassom pode ter sido mais significativa (quando comparada à metodologia convencional) devido aos efeitos de cavitação, que por sua vez, provocam o aumento da mobilidade intrapartícula assim como o aumento da taxa de ruptura celular, facilitando os processos difusivos dos compostos fenólicos.

5.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO CONVENCIONAL E ASSISTIDA POR ULTRASSOM

A eficiência de extração dos compostos bioativos pode ser influenciada por variáveis independentes ou combinadas como agitação, temperatura, tipo de solvente empregado, entre outras (BARROS et al., 2019).

Neste estudo, foram realizados ensaios a fim de explorar as influências das variáveis na extração de compostos bioativos de araçá-vermelho. Assim, foi possível explorar os efeitos de cada variável em dois blocos. Para cada arranjo de experimentos foram empregados dois planejamentos experimentais 3^2 para avaliar as variáveis de processo: agitação; relação massa de amostra/volume de solvente (polpa/volume): (0,5; 1,0 e 1,5% m/v); pH (2,0; 2,25 e 2,5) e temperatura (40, 50 e 60 °C).

5.2.1 Efeito da concentração e agitação

A Tabela 11 apresenta os resultados de fenólicos totais dos extratos de araçá-vermelho obtidos nas extrações aquosas conduzidas em batelada tanto para o modo convencional quanto assistido por ultrassom, correlacionando diferentes relações de polpa de fruto e água (% m/v) e agitação (rpm).

Observa-se que os teores de fenólicos totais variaram entre 67,17 e 97,82 mg EAG/100 g de fruto para a metodologia convencional, enquanto que, para a assistida por ultrassom obteve-se valores entre 137,18 e 248,93 mg EAG/100 g de fruto. A maior extração de fenólicos foi observada no ensaio 5 para ambas metodologias: concentração a 1,5 % (m/v) e agitação de 150 rpm para extração convencional e 470 rpm para assistida por ultrassom.

Por outro lado, a menor concentração foi observada no ensaio 3, que utilizou a menor concentração polpa/solvente (0,5% m/v) e menor nível de agitação (50 rpm para convencional e 270 rpm para ultrassom). Os resultados sugerem que as condições de extração com maiores concentrações (razão polpa/solvente) e agitação favoreceram as extrações dos compostos fenólicos

do araçá-vermelho.

TABELA 11 - TEOR DE FENÓLICOS TOTAIS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO E AGITAÇÃO NOS EXTRATOS DE ARAÇÁ-VERMELHO.

Parâmetros			Fenólicos Totais (mg EAG/100 g de fruto)		
Ensaio	Agitação (convencional)	Agitação (ultrassom)	Concentração (% m/v)	Convencional	Ultrassom
1	50	270	0,5	67,17 ^d ± 1,03	137,18 ^e ± 8,50
2	50	270	1,0	69,09 ^d ± 1,53	159,79 ^d ± 2,42
3	50	270	1,5	80,49 ^b ± 1,60	194,26 ^c ± 0,57
4	100	370	0,5	71,50 ^{c,d} ± 3,70	144,09 ^e ± 4,09
5	100	370	1,0	69,95 ^d ± 2,57	155,47 ^d ± 1,71
6	100	370	1,5	83,24 ^b ± 2,74	213,81 ^b ± 4,82
7	150	470	0,5	75,65 ^c ± 0,55	157,00 ^{d,e} ± 7,04
8	150	470	1,0	81,66 ^{b,c} ± 5,19	194,00 ^c ± 5,67
9	150	470	1,5	97,82 ^a ± 1,68	248,93 ^a ± 1,75

Condições de extração: temperatura 50 °C e pH 2,25. Parâmetros de agitação: metodologia convencional (50 rpm, 100 rpm e 150 rpm), assistida por ultrassom (270 rpm, 370 rpm e 470 rpm); concentração (0,5%, 1,0% e 1,5%) para ambas. Os resultados são expressos como média ± desvio padrão (n = 9). EAG = ácido gálico equivalente. ^{a,b,c,d} as letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p < 0,05) no mesmo método de extração.

Os parâmetros de temperatura e pH estudados estão apresentados na Tabela 12, onde é possível notar que o aumento da temperatura de extração, aumentou o teor total de fenólicos no extrato obtido por ultrassom; entretanto, para o método convencional, o mesmo não pôde ser observado. Comparando-se os testes realizados com ultrassom sob pH fixo de 2,25, variando a temperatura de 40 a 50 °C, há um aumento de aproximadamente 60% no teor de fenólicos. Para a faixa de 50 e 60 °C, sob os mesmos parâmetros, observou-se um aumento de aproximadamente 14% de compostos fenólicos. O efeito do aumento da temperatura, em processos de extração de compostos bioativos de matrizes vegetais, pode estar associado a diversos fatores, tais como: redução da viscosidade do solvente, aumento da solubilidade e difusividade do soluto, aumento da permeabilidade da parede celular (TAO; ZHANG; SUN, 2014; SETFORD et al., 2017).

TABELA 12 - TEOR FENÓLICO TOTAL EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH E TEMPERATURA EM EXTRATOS DE ARAÇÁ- VERMELHO.

Parâmetros			Fenólicos Totais (mg EAG/g de fruto)	
Ensaio	Temperatura (°C)	pH	Convencional	Ultrassom
1	40	2,0	60,31 ^{b,c} ± 2,46	89,42 ^{d,e} ± 4,04
2	40	2,25	66,31 ^{a,b} ± 6,85	80,92 ^c ± 4,69
3	40	2,5	65,55 ^b ± 0,88	95,02 ^d ± 0,69
4	50	2,0	59,56 ^c ± 1,50	96,90 ^{c,d} ± 4,83
5	50	2,25	49,11 ^c ± 5,22	104,30 ^c ± 2,39
6	50	2,5	75,73 ^a ± 0,83	147,54 ^a ± 8,06
7	60	2,0	68,53 ^{a,b,c} ± 11,00	96,11 ^d ± 2,05
8	60	2,25	58,88 ^c ± 1,82	119,05 ^b ± 6,62
9	60	2,5	66,80 ^b ± 5,09	159,88 ^a ± 2,22

Condições de extração: Metodologia convencional com agitação de 100 rpm e assistida por ultrassom a 370 rpm, concentração 1% para ambos. Parâmetros de temperatura a 40 °C, 50 °C e 60 °C; pH a 2,0; 2,25 e 2,5. Os resultados são expressos como média ± desvio padrão (n = 9). EAG = equivalentes de ácido gálico equivalente. ^{a,b,c,d} as letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p < 0,05) no mesmo método de extração.

Em relação ao pH avaliado neste estudo, não foram observados efeitos significativos desta variável na faixa estudada (2,0 a 2,5) para os extratos obtidos por metodologia convencional. Em contrapartida, com o emprego do ultrassom foi possível observar maior influência, tendo destaque para os extratos com pH 2,5. Considerando-se que a melhor temperatura de extração para os fenólicos totais foi a 50 °C (metodologia convencional), observa-se que o pH 2,5 levou aos maiores valores de extração de compostos fenólicos do araçá-vermelho; enquanto no assistido por ultrassom foi sob temperatura de 60 °C com pH 2,5.

A Tabela 13 apresenta os resultados referentes aos fenólicos e flavonoides totais, bem como os valores de atividade antioxidante por ABTS, DPPH e FRAP para os extratos de araçá-vermelho obtidos a 60 °C, na proporção de polpa/solvente de 1,5% (m/v), pH 2,25 e agitação mecânica a 370 rpm em extração aquosa obtida em batelada assistida e não assistida por ultrassom (convencional).

TABELA 13 - COMPARATIVO DOS TEORES DE COMPOSTOS BIOATIVOS ENTRE O MÉTODO CONVENCIONAL E ASSISTIDO POR ULTRASSOM.

Compostos Bioativos	Métodos de extração	
	Convencional	Ultrassom
Atividade antioxidante por ABTS ($\mu\text{mol TE L}^{-1}$)	802,03 ^a \pm 4,45	845,26 ^a \pm 2,32
Atividade antioxidante por DPPH ($\mu\text{mol TE L}^{-1}$)	623,71 ^a \pm 6,99	661,11 ^b \pm 2,49
Atividade antioxidante por FRAP ($\mu\text{mol TE L}^{-1}$)	514,91 ^a \pm 2,11	506,24 ^b \pm 2,00
Flavonoides totais (mg CE L ⁻¹)	74,27 ^a \pm 1,92	81,85 ^a \pm 4,59
Fenólicos totais (mg EAG L ⁻¹)	66,37 ^a \pm 0,51	111,03 ^b \pm 0,74

Condições de experimento: água acidificada com ácido cítrico 0,1% (pH = 2,25), temperatura de 60 °C, agitação de 370 rpm, por um período de 2 horas para cada metodologia.

De maneira geral, verifica-se que ambos os extratos obtidos são fontes de compostos bioativos, com potencial capacidade antioxidante. Entretanto, é possível observar diferenças estatísticas significativas, sendo que os valores de fenólicos e flavonoides totais foram favorecidos na extração assistida por ultrassom. O aumento nos teores de compostos extraídos pode estar associado à cavitação provocada pelo processo de alta intensidade no ultrassom que pode favorecer o rompimento das paredes celulares e vacúolos dos tecidos vegetais, resultando no aumento de compostos bioativos no extrato (COSTA et al., 2013).

BOEIRA et al., (2018) avaliaram o desempenho do processo de extração de fenólicos de processo de extração de Marcela (*Achyrocline satureioides*) empregando processo convencional e batelada assistida por ultrassom. De maneira análoga ao observado neste presente trabalho, o uso do ultrassom possibilitou um ganho de rendimento de extração de até 12 % frente ao processo convencional, em condições operacionais similares a 60 °C. Estes resultados sugerem que os efeitos associados da temperatura e cavitação (ocasionado pelo ultrassom) facilitam os processos difusivos dos compostos fenólicos, tanto pelo aumento da mobilidade intrapartícula, quanto pelo aumento da taxa de ruptura da parede celular (BONFIGLI et al., 2017).

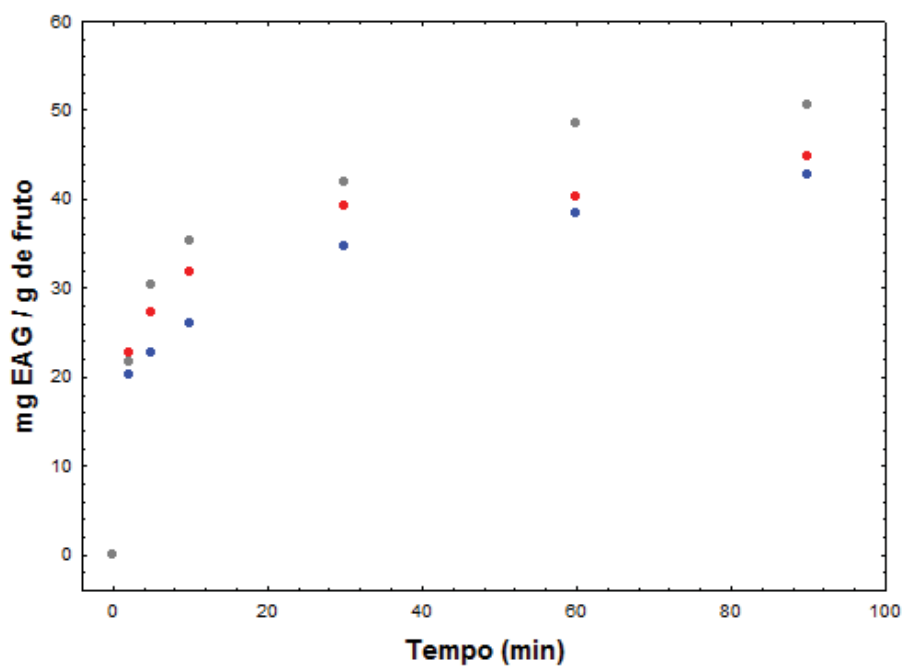
5.3 CINÉTICA DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

5.3.1 Análise do comportamento cinético

As Figuras 10 e 11 apresentam os estudos cinéticos realizados para a extração de compostos fenólicos empregando a metodologia convencional e a assistida por ultrassom, respectivamente. O processo de extração assistida por ultrassom resultou em taxas de extração, ou velocidades, superiores ao processo convencional, nos níveis de temperatura estudados. A partir de 60 minutos, a variação da taxa de extração não sofre aumento significativo, segundo análise estatística ANOVA, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

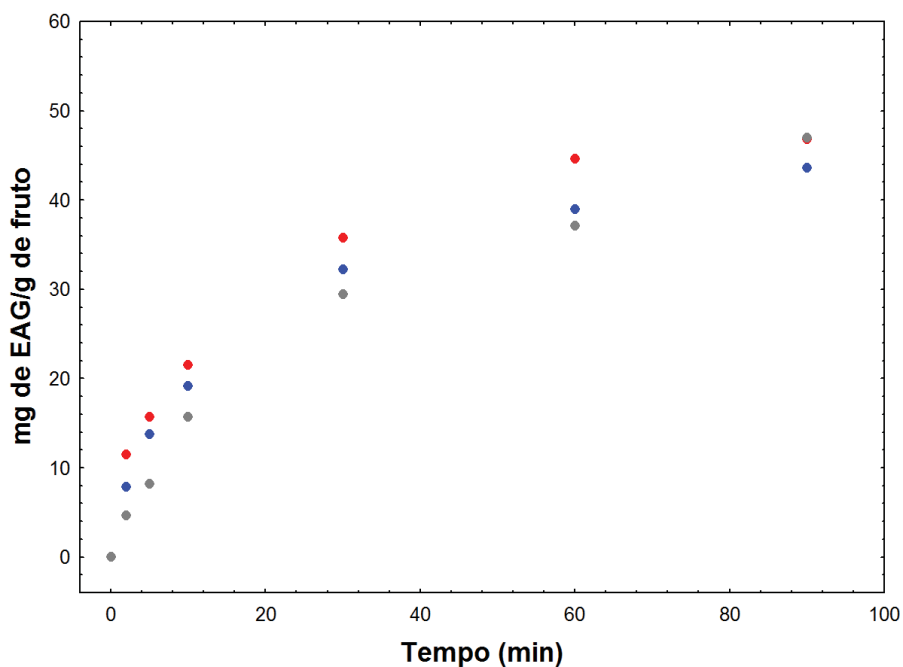
O tempo de 60 minutos obtido pelos experimentos em diferentes temperaturas corrobora com o relatado por SETYANINGSIH et al., (2019) a respeito do tempo de extração assistida por ultrassom para compostos fenólicos apresentar variação entre 6 e 60 minutos. Entretanto, é possível observar oscilações dos dados ao longo da análise, principalmente nos minutos iniciais. Segundo FRANCO et al., (2007) a curva de extração do solvente é tipicamente composta por uma etapa de extração rápida (etapa de lavagem) e uma etapa de extração lenta (estágio de difusão). Nessa primeira etapa, as substâncias solúveis estão facilmente acessíveis, ocorrendo a extração de maneira mais rápida e, portanto, sendo mais difícil de determinar, ocorrendo flutuações nos dados obtidos.

FIGURA 10 – CURVA CINÉTICA DO TEOR DE FENÓLICOS TOTAIS DO EXTRATO DE ARAÇÁ-VERMELHO OBTIDO POR ULTRASSOM.



Condições de extração: concentração massa de amostra/volume de solvente (1,5 % m/v), agitação (370 rpm). Temperaturas: ● – 40°C; ● – 50°C; ● – 60°C

FIGURA 11 – CURVA CINÉTICA DO TEOR DE FENÓLICOS TOTAIS DO EXTRATO DE ARAÇÁ-VERMELHO OBTIDO POR METODOLOGIA CONVENCIONAL.



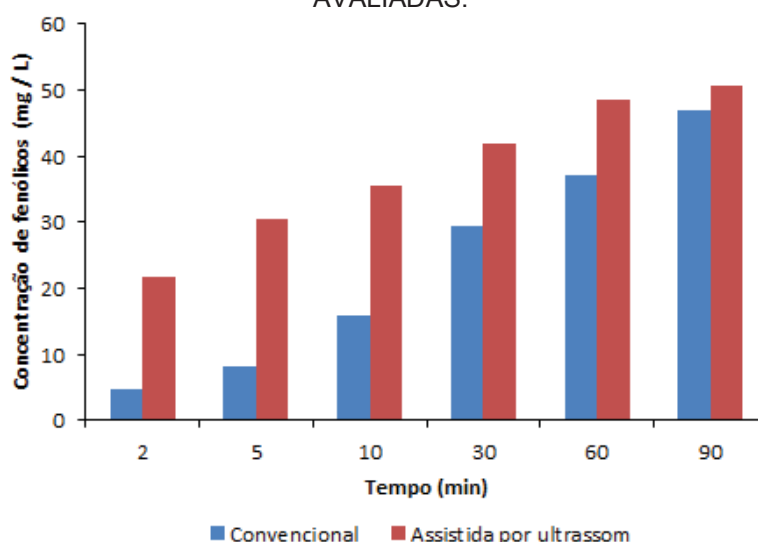
Condições de extração: concentração massa de amostra/volume de solvente (1,5 % m/v), agitação (150 rpm). Temperaturas: ● – 40°C; ● – 50°C; ● – 60°C

Avaliando apenas os valores de concentração de compostos fenólicos a

60°C, entre as duas técnicas de extração abordadas, observa-se que nos instantes iniciais as concentrações de fenólicos no método assistido por ultrassom são maiores que as observadas pelo método convencional.

A Figura 12 ilustra um comparativo entre as técnicas em tempos de amostragem cinética equivalentes, na temperatura de 60 °C. É possível notar que, em 10 minutos, a concentração de fenólicos observada no processo de extração em batelada convencional foi de 15,73 mg L⁻¹ enquanto que no processo assistido por ultrassom obteve-se 35,44 mg L⁻¹. O incremento de concentração foi da ordem de 125% neste instante de tempo.

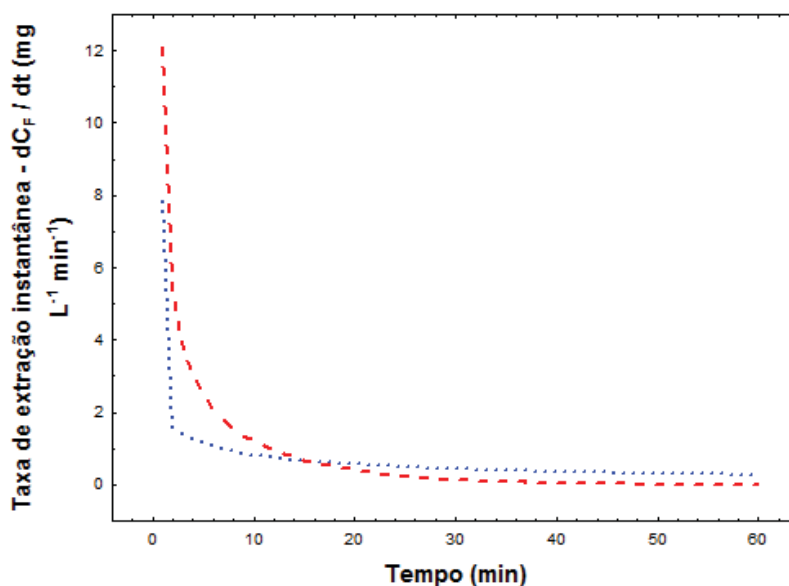
FIGURA 12 – COMPARATIVO ENTRE CONCENTRAÇÕES DE FENÓLICOS OBTIDAS EM DIFERENTES INSTANTES DE TEMPO PARA AS DIFERENTES TÉCNICAS AVALIADAS.



Taxa de extração instantânea estimada (dC_F/dt) a partir da estimativa das derivadas do modelo de Difusão de Crank, ajustado aos dados cinéticos a 60°C.

A Figura 13 apresenta a avaliação das taxas de extração ao longo do tempo, para a temperatura de 60°C, entre as duas técnicas de extração estudadas. Observa-se que a velocidade de extração é maior com o processo assistido por ultrassom. Comparativamente, no instante de 10 minutos, as taxas de extração instantâneas dos métodos de extração convencional e assistido por ultrassom foram de 0,83 e 1,20 mg L⁻¹ min⁻¹, respectivamente. Após 60 minutos, as taxas de extração instantâneas observadas reduziram-se para 0,279x10⁻³ e 5,68x10⁻³ g L⁻¹ min⁻¹, respectivamente; sugerindo que as extrações alcançaram as condições de equilíbrio.

FIGURA 13 – TAXA INSTANTÂNEA DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS A 60°C, PARA AS DIFERENTES TÉCNICAS AVALIADAS.



Taxa de extração instantânea estimada (dC_F/dt) a partir da estimativa das derivadas do modelo de Difusão de Crank, ajustado aos dados cinéticos a 60°C.

Com base nas premissas destacadas por FRANCO et al., (2007), as ilustrações nas Figuras 10 a 13 e nos resultados das curvas cinéticas de extração, via técnica de batelada convencional ou assistida por ultrassom; observa-se um tempo de equilíbrio de 10 a 15 minutos, tendo uma velocidade de extração maior no processo assistido por ultrassom. Isso ocorre, uma vez que, os efeitos de cavitação propiciam maior mobilidade do solvente no interior da matriz sólida, além de potencializar a ruptura da parede celular. A partir da etapa de extração difusiva (aproximadamente após 15 minutos, Figura 13) a taxa de extração é decrescente e lenta (estágio de difusão), independente da técnica de extração adotada.

5.3.2 Modelagem matemática da cinética de extração

Os parâmetros dos modelos matemáticos obtidos para compostos fenólicos, para os processos de extração em batelada convencional e assistido por ultrassom, estão apresentados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente. Os coeficientes de determinação (R^2) variaram de 0,94 a 0,99, enquanto que os

valores de erros médios (EM) variam de 1,1 a 12%, indicando que os modelos utilizados conseguem descrever a extração de compostos fenólicos do araçá-vermelho, nas condições experimentais e técnicas de extração abordadas.

O modelo de primeira ordem foi o que apresentou os piores ajustes aos dados experimentais, resultando em erros paramétricos da ordem de 8,8 a 12%, sendo os erros de predição distribuídos ao longo de todo o intervalo de tempo de extração (Figura 14: A1-A2). Esta falta de ajuste sugere que os fenômenos de transferência de massa são dependentes das condições de difusão intrapartícula.

De maneira análoga, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou erros em toda a extensão do perfil cinético de extração. Os valores de erro médio relativo (EM) variaram entre 4,5 a 8,4% para todas as condições experimentais avaliadas (Tabelas 14 e 15), devido à maior capacidade de ajuste decorrente da ordem quadrática do gradiente linear de concentração na fase líquida, que consegue representar melhor a região de rápida extração, no intervalo de 0 a 15 minutos, aproximadamente, conforme se observa na Figura 13, em comparação ao modelo de pseudo-primeira ordem. No entanto, este modelo ainda não prevê efeitos de difusão intrapartícula, resultando em erros nas regiões controladas predominantemente pelos efeitos difusivos (Figuras 14: B1-B2)

O modelo empírico de Peleg é uma equação de dois parâmetros que usualmente é empregada na descrição de processo de extração sólido líquido. De acordo com BUCIĆ-KOJIĆ et al. (2007) a taxa constante de Peleg (K_1) é inversamente relacionada à taxa de extração ($1/K_1$). Este comportamento foi observado, exceto na temperatura de 60°C quando utilizado o método convencional, o que sugere o efeito positivo do aumento da temperatura no processo de extração de fenólicos do araçá-vermelho. Os erros médios relativos observados variaram entre 4,5 a 11%, sendo os erros de predição distribuídos ao longo de todo o intervalo de tempo de extração (Figuras 14: C1-C2).

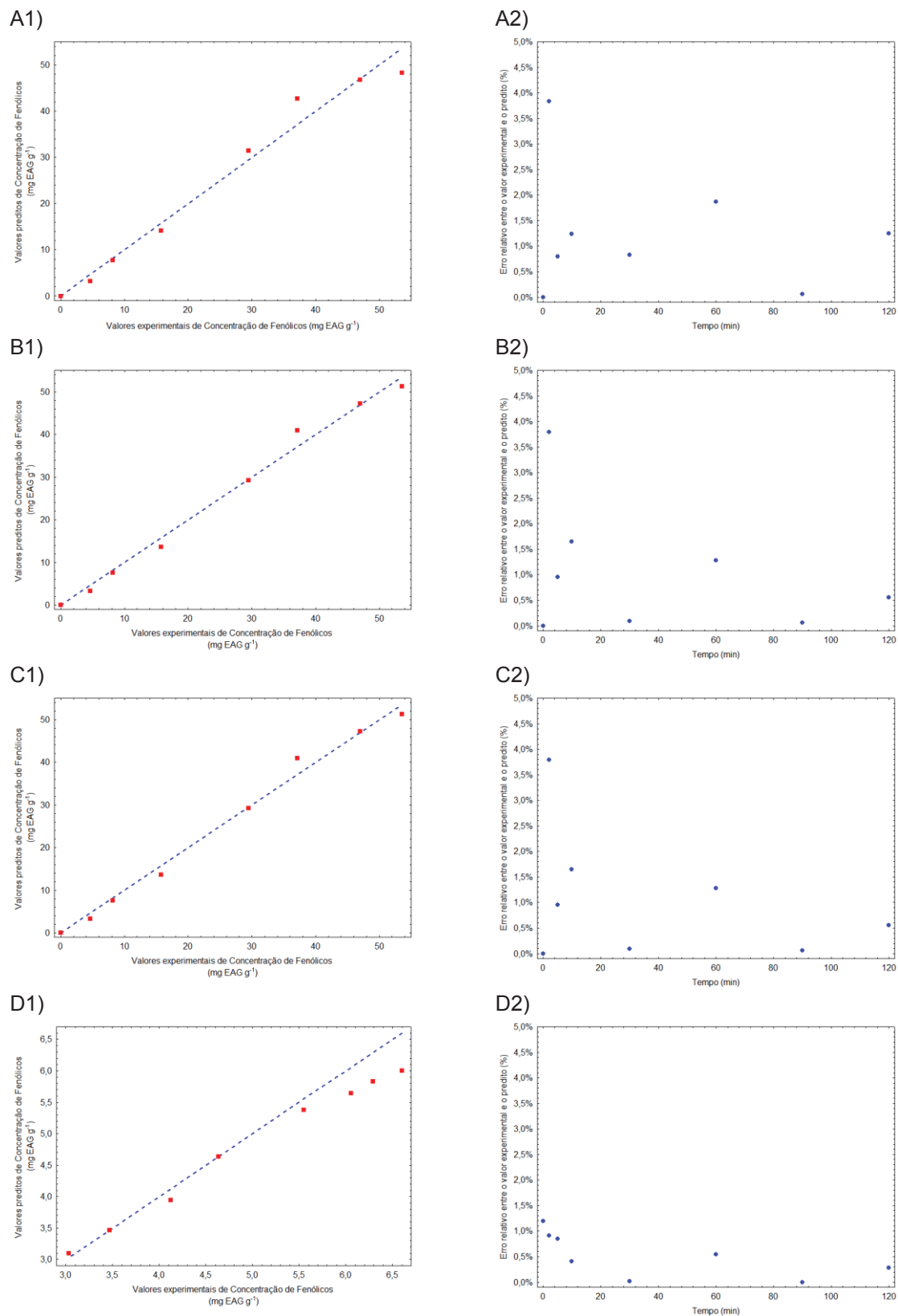
TABELA 14: PARÂMETROS DA MODELAGEM DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DO ARAÇÁ-VERMELHO EM BATELADA CONVENCIONAL.

Modelo	Parâmetros	40 °C	50 °C	60 °C
Peleg	$K_1 \times 10$ (min g mg ⁻¹)	2,95±0,25	2,43±0,32 ^b	5,86±0,77
	$K_2 \times 10^2$ (g mg ⁻¹)	2,03±0,06	1,86±0,08	1,47±0,11
	R ² (%)	98,7	99,0	99,2
	EM (%)	11,5	7,5	8,4
Primeira Ordem	$k_1 \times 10^2$	5,39±0,63	7,92±0,80	3,41±0,46
	C_{EQ} (mg EAG g ⁻¹)	43,79±1,48	47,90±1,85	49,05±1,89
	R ² (%)	98,7	96,6	97,7
	EM (%)	11,4	11,08	9,9
Segunda Ordem	$k_1 \times 10^3$	1,39±0,24	1,41±0,37	3,67±0,11
	C_{EQ} (mg EAG g ⁻¹)	49,37±6,57	54,29±11,19	68,22±16,33
	R ² (%)	99,6	99,0	99,15
	EM (%)	5,8	7,4	8,4
Modelo Difusivo (Crank)	$D_{EF} \times 10^3$ (mm min ⁻¹)	2,43±0,51	2,48±0,32	0,58±0,01
	X_{EQ} (mg EAG g ⁻¹)	3,30±0,17	3,05±0,10	0,86±0,01
	R ² (%)	99,4	99,4	99,1
	EM (%)	1,1	1,2	3,0

TABELA 15: PARÂMETROS DA MODELAGEM DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DO ARAÇÁ-VERMELHO EM BATELADA ASSISTIDA POR ULTRASSOM.

Modelo	Parâmetros	40 °C	50 °C	60 °C
Peleg	$K_1 \times 10^2$ (min g mg ⁻¹)	9,77±2,45	6,54±3,19	5,34±7,71
	$K_2 \times 10^2$ (g mg ⁻¹)	2,44±0,06	2,37±0,08	2,20±0,11
	R ² (%)	95,0	97,6	97,9
	EM (%)	8,2	5,2	4,5
Primeira Ordem	$k_1 \times 10^2$	5,39±0,63	7,92±0,80	3,41±0,46
	C_{EQ} (mg EAG g ⁻¹)	37,97±1,48	39,42±1,85	42,00±1,89
	R ² (%)	89,8	93,4	93,7
	EM (%)	12,3	8,8	9,0
Segunda Ordem	$k_1 \times 10^2$	0,69±0,01	1,34±0,05	1,03±0,02
	C_{EQ} (mg EAG g ⁻¹)	39,51±1,46	41,62±1,33	45,0±0,69
	R ² (%)	95,0	97,1	97,3
	EM (%)	8,3	5,2	4,5
Modelo Difusivo (Crank)	$D_{EF} \times 10^3$ (mm ² min ⁻¹)	1,11±0,51	17,9±0,03	14,5±0,01
	X_{EQ} (mg EAG g ⁻¹)	2,35±0,17	3,91±0,10	3,36±2,32
	R ² (%)	99,3	96,6	97,4
	EM (%)	7,2	2,4	2,7

FIGURA 14 – ANÁLISE DE ERRO DOS MODELOS MATEMÁTICOS APLICADOS*



*Dados comparativos entre os valores preditos e experimentais referentes à cinética de extração em batelada convencional a 60°C. A) Modelo de pseudo-primeira ordem; B) Modelo de pseudo-segunda ordem; C) Modelo de Peleg; D) Modelo de difusão intrapartícula de Crank. Índice 1: comparação entre valores calculados pelo modelo e os experimentais; Índice 2: erros médios relativos entre os valores calculados e experimentais ao longo do tempo da cinética de extração

O modelo de difusão intrapartícula de Crank apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, tanto para o sistema de batelada convencional quanto ao de batelada assistido por ultrassom. Os erros médios relativos variaram entre 1,1 a 7,2%, e os erros ficaram concentrados nas regiões iniciais do processo de extração (Figura 15: D1-D2). Embora estes modelos tenham apresentado os menores valores de erros médios relativos e maiores valores de R^2 , o coeficiente difusivo observado em 60°C apresentou comportamento discrepante, comparado às temperaturas menores. Este comportamento atípico pode ser, possivelmente, devido ao processo de ajuste numérico e aos erros aleatórios dos dados experimentais a 60°C.

Diversos estudos reportam o emprego do modelo da difusão intrapartícula de Crank como ferramenta para a estimativa do coeficiente de difusão efetivo de compostos bioativos em matrizes vegetais (KRISHNAN et al., 2013; GERKE et al., 2018). Os coeficientes de difusão efetivos dos compostos fenólicos do araçá-vermelho observados no processo de batelada convencional variaram de $5,69 \times 10^{-4}$ a $2,48 \times 10^{-3} \text{ mm}^2 \text{ min}^{-1}$; enquanto para o processo assistido por ultrassom variaram entre $1,1 \times 10^{-3}$ a $1,45 \times 10^{-2} \text{ mm}^2 \text{ min}^{-1}$.

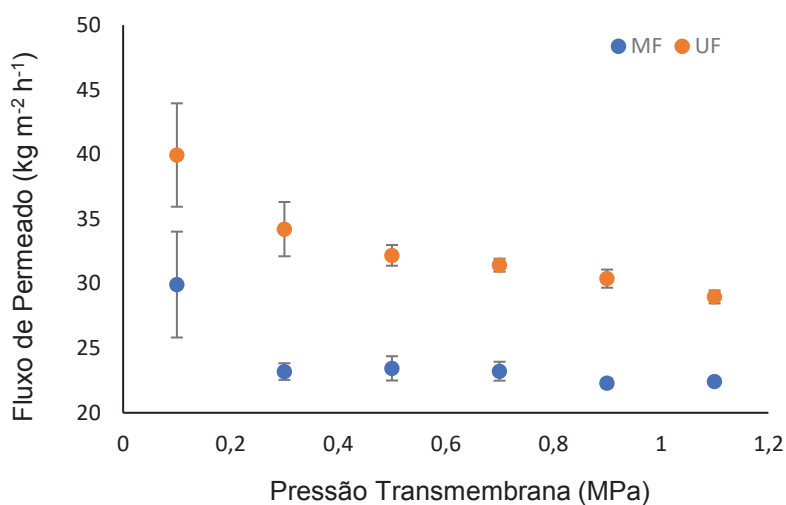
Embora o valor de 60°C esteja discrepante frente aos valores de 40°C e 50°C, observa-se a tendência esperada da difusão com o aumento da temperatura causada pela redução da resistência à transferência de massa por difusão interna, decorrente, possivelmente, da redução da viscosidade, aumento da permeabilidade do solvente no sólido e solubilidade do soluto no solvente. CACACE e MAZZA (2003) encontraram valores entre $6,18 \times 10^{-3}$ e $3,03 \times 10^{-2} \text{ mm}^2 \text{ min}^{-1}$ para compostos fenólicos totais de groselha preta, em processos de extração em batelada empregando mistura hidroalcoólicas acidificadas.

5.4 CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DE ARAÇÁ-VERMELHO POR MEMBRANAS DE MICROFILTRAÇÃO E ULTRAFILTRAÇÃO

5.4.1 Análise dos parâmetros operacionais e tipos de membrana

O fluxo de permeado foi analisado em membranas de microfiltração (polieterimida, diâmetro de poro de $0,40\mu\text{m}$ e área $0,036\text{ m}^2$), e ultrafiltração (polietersulfona, retenção nominal de 50 kDa e área $0,036\text{ m}^2$). O ensaio foi realizado em regime fechado, empregando o extrato aquoso de araçá-vermelho a fim de avaliar a interferência da pressão ao longo do ensaio. Os parâmetros de operação (fluxo de permeado e pressão transmembrana) estão apresentados na Figura 15.

FIGURA 15 – RELAÇÃO DO FLUXO DE PERMEADO X PRESSÃO TRANSMEMBRANA



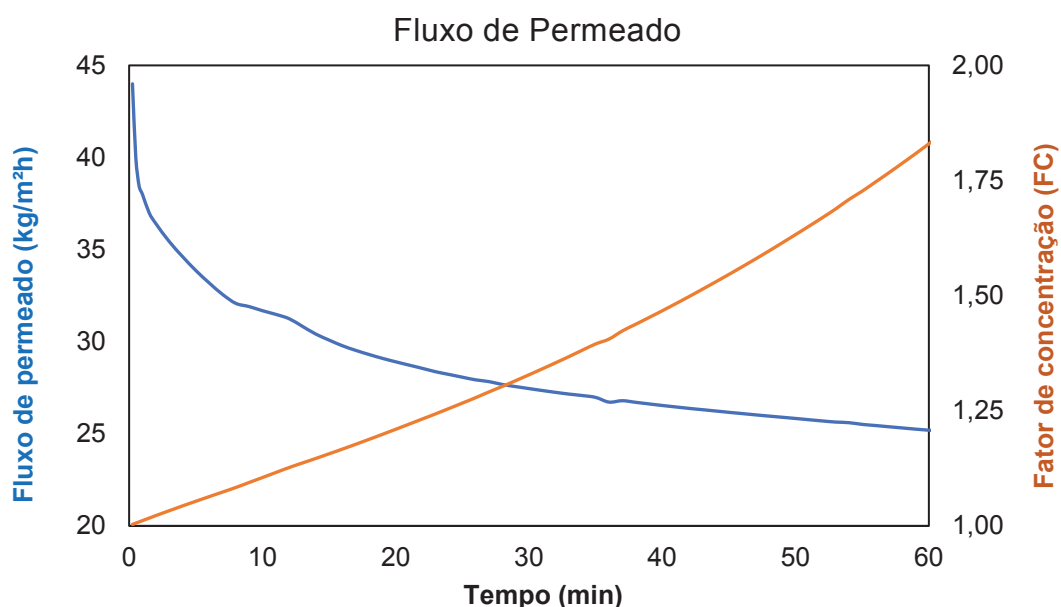
Condições de operação: Extratos aquosos de araçá-vermelho obtidos por processo assistido por ultrassom, temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e agitação de 470 rpm .

Observando-se o gráfico, é possível notar que a membrana de ultrafiltração obteve melhor desempenho em relação à membrana de microfiltração, apresentando maior fluxo de permeado ao decorrer do processo.

Observa-se, também, que o fluxo foi maior nas pressões iniciais (0,1 e 0,3 MPa), apresentando decaimento ao longo das demais pressões estabelecidas.

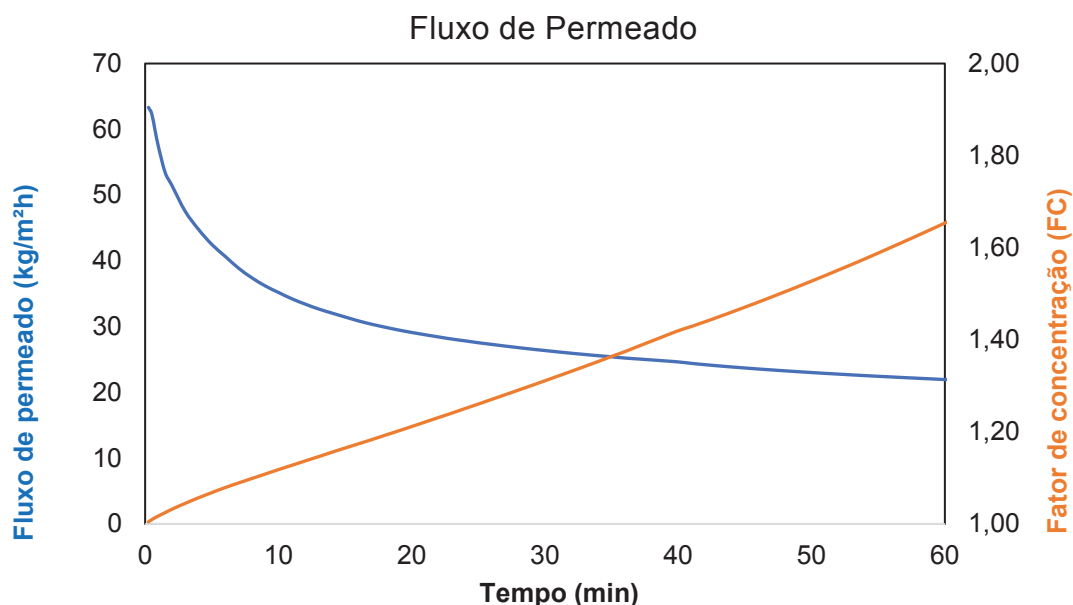
Essa redução contínua do fluxo de permeado está associada aos efeitos da polarização da concentração, como a adsorção de moléculas de soluto na superfície da membrana formada por compostos de alta massa molar presentes em suco de frutas. (PEREIRA et al., 2005; BHATTACHARJEE et al., 2017). FIGUEROA et al., (2017) atribui o declínio do fluxo aos componentes presentes em diferentes proporções nos sucos de frutas como proteínas, polifenóis, pectinas e polissacarídeos, que exercem influência na taxa de filtração.

FIGURA 16 - PERFIL DO FLUXO DE PERMEADO E FATOR DE CONCENTRAÇÃO DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DE ARAÇÁ-VERMELHO.



Condições de operação: temperatura ambiente e pressão 0,3 MPa.

FIGURA 17 - PERFIL DO FLUXO DE PERMEADO E FATOR DE CONCENTRAÇÃO DO PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DE ARAÇÁ-VERMELHO.



Condições de operação: temperatura ambiente e pressão 0,3 MPa.

As Figuras 16 e 17 permitem observar uma acentuada queda no fluxo de permeado, seguida por um declínio gradual e posterior estabilização. Durante o período de avaliação do ensaio, foi empregada a pressão de 0,3 MPa ao invés da pressão 0,1 MPa devido às limitações da unidade de filtração, apesar dessa última ter apresentado melhores resultados em relação ao fluxo de permeado em ambos os processos.

É possível notar que o fluxo de permeado foi maior na membrana de ultrafiltração, sob os mesmos parâmetros da membrana de microfiltração, com destaque nos minutos iniciais de processo. A partir de 30 minutos, observa-se que ambas as curvas tendem a se estabilizar, com fluxos inferiores a $30 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

O fator de concentração máximo obtido foi de aproximadamente 2,0, correspondendo à remoção de aproximadamente 50% da massa de alimentação, ou seja, da amostra inicial de 2,0 kg de extrato aquoso de araçá-vermelho, permaneceu ao final do processo aproximadamente 1,0 kg de extrato.

A massa residual poderia ainda ser processada, porém com a carga de sólidos suspensos retida no sistema, ocorre maior efeito de *fouling*, o que ocasiona a queda do fluxo de permeado de forma contínua ao longo do tempo,

mesmo após a estabilização da camada de polarização nos instantes iniciais de processo. A Tabela 16 apresenta os valores de fluxo de permeado e o fator de concentração obtidos durante o ensaio de aproximadamente 80 minutos de processo.

TABELA 16 - VARIAÇÃO DO FLUXO DE PERMEADO E O FATOR DE CONCENTRAÇÃO (FC) AO LONGO DO TEMPO DE FILTRAÇÃO.

Tempo (min)	Fluxo de Permeado (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	Fator de Concentração	ΔFluxo de Permeado (%)	ΔFator de Concentração (%)
5	42,50	1,07	-	-
10	35,20	1,12	-20,74	4,47
20	29,12	1,21	-20,89	7,73
30	26,37	1,31	-10,43	7,59
40	24,64	1,42	-7,02	7,65
50	23,02	1,53	-7,01	7,06
60	21,96	1,65	-4,85	7,62
70	21,13	1,80	-3,90	8,03
80	20,42	1,96	-3,51	8,31

Após o intervalo de 20-30 minutos de operação, nota-se que o fluxo de permeado pouco se altera devido à resistência provocada pela polarização por concentração, que neste momento já está estabelecida, relacionando o equilíbrio entre o efeito da pressão transmembrana e o gradiente de concentração.

Observa-se, também, que à medida que o ensaio ocorre, há um aumento na variação do fator de concentração ao mesmo tempo em que ocorre diminuição no fluxo de permeado. Esse fenômeno indica que o processo está tendendo a adquirir maior estabilidade de operação, semelhante ao regime pseudo-estacionário.

Os valores obtidos da permeabilidade hidráulica para cada membrana estão listados na Tabela 17 assim como o grau de obstrução calculado para cada tipo de membrana abordada.

A membrana de microfiltração apresentou maior permeabilidade hidráulica, com fluxo superior de 31,75% em relação à membrana de ultrafiltração. Em relação ao grau de obstrução, não foi observada diferença significativa entre ambas (inferior a 5%).

TABELA 17 - PERMEABILIDADE HIDRÁULICA DAS MEMBRANAS UTILIZADAS.

Membrana	Permeabilidade Hidráulica - Limpa ($\text{Kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$)	Permeabilidade Hidráulica - Suja ($\text{Kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$)	Grau de Obstrução (%)
Microfiltração	6157,6	1966,9	68,06
Ultrafiltração	4202,4	1323,5	68,51

Grau de obstrução = $(1 - \text{Permeabilidade suja} / \text{Permeabilidade Limpa}) \%$

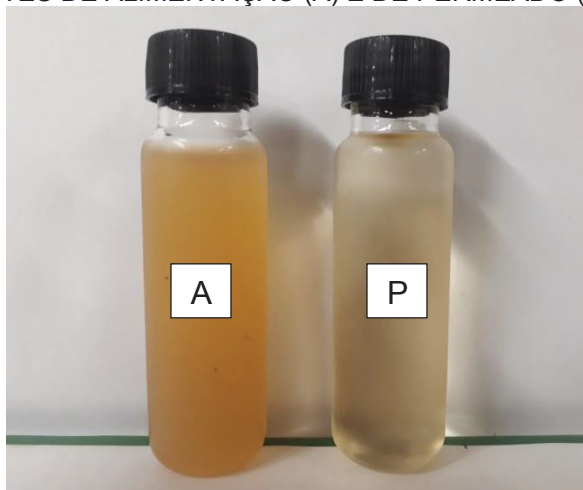
A limpeza das membranas foi bastante satisfatória, onde observou-se que a solução de hidróxido de sódio a 0,1 M contribuiu para essa etapa. Entretanto, foi necessário também o emprego da solução de hipoclorito de sódio a 500 ppm para uma maior eficácia do processo.

Após a limpeza, houve uma melhora significativa no fluxo de permeado para ambas as membranas, tendo uma recuperação de 97% do fluxo original para a membrana de microfiltração e 131% para a de ultrafiltração.

5.4.2 Caracterização das amostras obtidas por processo de clarificação

Na Figura 18, observa-se as amostras obtidas ao longo do processo de clarificação (alimentação e permeado). Percebe-se que a amostra clarificada possui um aspecto límpido, alaranjado e transparente; enquanto a amostra de alimentação apresenta coloração alaranjada mais intensa e opaca.

FIGURA 18 - FOTOGRAFIA DOS EXTRATOS AQUOSOS DE ARAÇÁ-VERMELHO DAS CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO (A) E DE PERMEADO (P).



A Tabela 18 apresenta os parâmetros estudados para a caracterização das amostras nos ensaios realizados para as membranas de microfiltração e ultrafiltração.

TABELA 18 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COLETADAS DURANTE AS ETAPAS DE CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO EM MEMBRANAS DE MICROFILTRAÇÃO E ULTRAFILTRAÇÃO.

Amostra	Fenólicos Totais (mg/L)	Sólidos Solúveis (°Brix)	Sólidos Totais (g/L)	Turbidez (NTU)	pH
<i>Microfiltração</i>					
Alimentação	11,89	0,75	4,92	445	3,37
Retentado	12,88	1,0	4,64	301	3,40
Permeado	6,08	0,75	3,93	0	3,43
Coefficiente de Rejeição (%)	48,9	0	20,1	100	-
<i>Ultrafiltração</i>					
Alimentação	9,13	0,75	4,98	363	3,38
Retentado	8,44	1,0	5,46	257	3,41
Permeado	4,01	0,75	3,64	0	3,44
Coefficiente de Rejeição (%)	56,1	0	26,9	100	-

Os resultados da quantificação do teor de fenólicos totais mostram que tanto a membrana de micro quanto a de ultrafiltração proporcionaram perdas em relação às amostras de permeado quando comparadas às suas respectivas amostras de alimentação. A membrana de MF apresentou coeficiente de rejeição de aproximadamente 48,9%, enquanto a de UF apresentou 56,1%.

BÁNVÖLGYI et al., (2009), em estudo com suco de groselha obtiveram coeficiente de rejeição de 67,4% nos teores de fenólicos totais empregando membrana de UF. AGHDAM et al., (2015) avaliaram o processo de clarificação empregando membrana de microfiltração em suco de romã, obtendo uma perda de teor de fenólicos em torno de 36,4 % da amostra clarificada em relação à alimentação.

O elevado teor de retenção pode estar associado à seletividade da membrana para compostos fenólicos não apenas em termos de sua massa molar, mas também pela interação destes compostos fenólicos com outros compostos químicos e sólidos suspensos, levando à formação de complexos com tamanho médio maior que o poro da membrana. A retenção parcial de compostos fenólicos também pode estar relacionada à sua adsorção na superfície da membrana (ROUQUIÉ et al., 2019).

Para análise de sólidos solúveis, observou-se que não houve diferença significativa entre as amostras de alimentação e clarificado para as membranas de microfiltração e ultrafiltração. O mesmo foi observado por PAGLIERO et al., (2011) e TOKER et al., (2013) em trabalhos realizados com processos de MF e UF de suco de laranja, onde foi notada quase a mesma quantidade de sólidos solúveis em relação às amostras de clarificado e alimentação. Para as amostras de retentado, houve um acréscimo de 25% para ambos os ensaios em relação à alimentação, indicando a retenção de alguns compostos pelas membranas após os processos.

Em relação ao teor de pH, tanto para o estudo em microfiltração quanto em ultrafiltração, não houve diferença significativa. Para o teor de sólidos totais, percebe-se a redução na concentração das amostras de clarificado quando comparadas às amostras de alimentação para ambas as membranas. Isso ocorre devido à ação das membranas em remover espécies químicas de maior massa molecular, ficando as mesmas aderidas na superfície da membrana.

Avaliando a turbidez, observa-se que os extratos de alimentação apresentaram maiores valores em relação aos demais (445 NTU e 363 NTU para processo com microfiltração e ultrafiltração, respectivamente) indicando maior concentração de sólidos suspensos, para ambos os ensaios. Em contrapartida, as amostras clarificadas obtiveram menor índice (0 NTU), apontando a remoção de sólidos presentes nas amostras.

5.4.3 Ajuste dos modelos de bloqueio de poros aos dados de fluxo de permeado

Mediante ajuste dos modelos frente aos dados cinéticos, expressos na Tabela 19, foi realizada a análise dos modelos de bloqueio de poros.

TABELA 19 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE BLOQUEIO DE POROS.

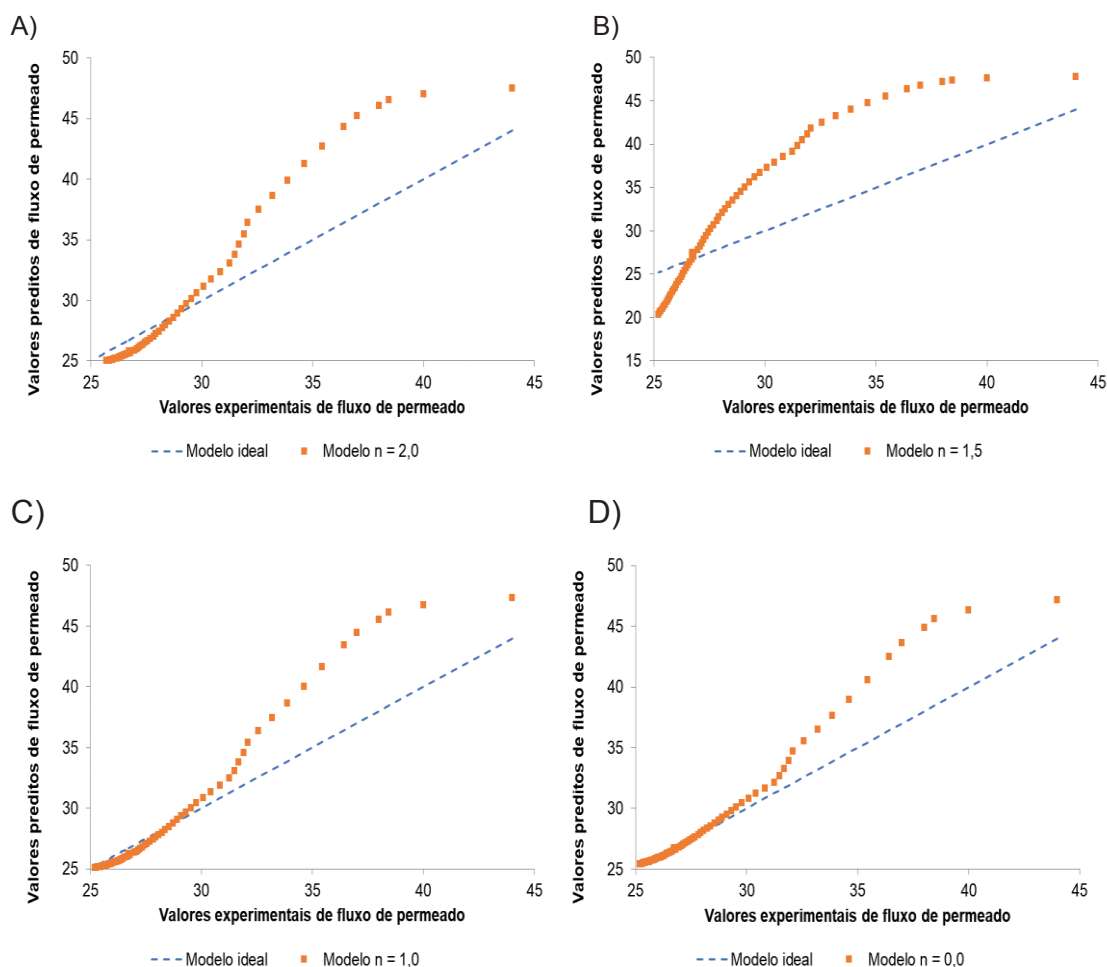
Parâmetros	Bloqueio Completo de Poros	Bloqueio Interno de Poros	Bloqueio Parcial de Poros	Torta Filtrante
N	2,0	1,5	1,0	0
R ² (%)	96,3	86,7	97,1	97,6
MSE (%)	6,0	15,6	4,5	3,3

Os modelos que apresentaram os melhores ajustes aos dados foram o de bloqueio parcial de poros ($R^2 = 97,1\%$ e $MSE = 4,5\%$) e torta filtrante ($R^2 = 97,6\%$ e $MSE = 3,3\%$). Desta forma, observa-se que os fenômenos físicos de *fouling* mais predominantes durante a microfiltração do extrato aquoso de aração-vermelho são os efeitos de selamento superficial dos poros associados à deposição superficial e acúmulo de sólidos formando uma resistência adicional, a torta filtrante.

O resultado observado é condizente com o estudado durante o processamento, uma vez que partículas suspensas presentes no extrato tendem a se acumular na superfície, decorrente da ação da pressão aplicada. Por outro lado, as moléculas menores tendem a inicialmente penetrar na membrana e se acumular no interior dos poros, por efeitos de aglutinação e adsorção (retenção de pigmentos nas paredes internas dos poros da membrana). Entretanto, esses efeitos não ocorrem de forma completa, permitindo um fluxo de permeado estável.

A Figura 19 apresenta a avaliação da dispersão dos dados simulados em comparação aos dados experimentais para cada modelo. É possível notar que os modelos de bloqueio parcial ($n = 1,0$) e torta filtrante ($n = 0$) foram os que mais se aproximaram dos valores do fluxo de permeado experimental, seguido do modelo de bloqueio superficial.

FIGURA 19 - DISPERSÃO DOS VALORES PREDITOS DE FLUXO DE PERMEADO PELOS MODELOS EM COMPARAÇÃO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE FLUXO DE PERMEADO.



Dados comparativos entre os valores preditos e experimentais referentes ao fluxo de permeado de extrato aquoso de arará-vermelho em membrana de microfiltração. A) Modelo de bloqueio completo de poros; B) Modelo interno de poros; C) Modelo de bloqueio parcial de poros; D) Modelo de torta filtrante.

Esses comportamentos indicam que os sólidos presentes no extrato possuem tamanhos superiores ao do poro, podendo provocar bloqueio superficial em conjunto com as partículas que ficam aderidas em seu interior. Entretanto, apesar do bloqueio provocado, esse efeito ocorre parcialmente, permitindo o fluxo de permeado na região definida como pseudo-estacionária.

O modelo de bloqueio interno não apresenta o mesmo comportamento que os demais, pois não considera os efeitos de obstrução superficial e desta forma não pode descrever adequadamente o processo de microfiltração para o extrato de arará-vermelho.

Desta forma, observa-se a importância de avaliar o fenômeno de *fouling* no decorrer do processo para então poder realizar-se ajustes que possam

aprimorar as condições de operação. A partir dos modelos estudados, nota-se que uma melhoria que pode ser feita é avaliar o processo com uma membrana de diâmetro de poro maior, reduzindo o entupimento ao longo do tempo. Outra forma é aumentar a velocidade tangencial, uma vez que proporcionaria menor acúmulo na superfície da membrana, aumentando o fluxo de permeado.

5.4.4 Análise das resistências em série para o processo de microfiltração

A partir da Tabela 20 podem-se avaliar as contribuições absolutas e relativas das resistências durante o processo de clarificação do extrato bruto de araçá-vermelho por microfiltração com membrana polimérica de PEI.

A resistência intrínseca à membrana apresenta a menor, da ordem de 8,6%, enquanto a componente decorrente à polarização representa a resistência majoritária: 76,7%. Este comportamento sugere que o acúmulo de sólidos na superfície (efeitos de torta filtrante e camada de polarização por concentração) exerce um efeito resistivo maior à passagem do extrato clarificado de araçá-vermelho do que o selamento dos poros, o que corrobora a análise cinética dos modelos de bloqueio de poros: efeitos resistivos predominantes em decorrência de formação de torta filtrante externa.

Comportamento similar foi observado por Bagci (2014) em estudo de clarificação de suco de romã com membrana de ultrafiltração (fluoreto de polivinilideno - PVDF): 54,9% da resistência total do processo foi decorrente da polarização, enquanto a resistência devido ao fouling (irreversível e reversível) foi da ordem de 35,2%.

TABELA 20 - VALORES ESTIMADOS DAS RESISTÊNCIAS DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO

RESISTÊNCIAS	Microfiltração (PEI)	
	Absoluta ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1} \times 10^{-2}$)	Relativa (%)
Intrínseca a Membrana (R_M)	0,328	8,6
Devido ao <i>Fouling</i> (R_F)	0,556	14,7
Devido à Polarização (R_P)	2,906	76,7
Total	3,790	-

6. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram estudadas variáveis de extração para a obtenção de compostos bioativos do araçá-vermelho, por processos em batelada convencional e assistido por ultrassom. Foram obtidos extratos fonte de compostos fenólicos e flavonoides.

Os resultados do estudo de extração indicaram que as maiores proporções de polpa de fruto/solvente e agitação favorecem a extração de compostos fenólicos, enquanto o pH não apresentou efeito significativo. Quanto à temperatura de extração, os maiores valores de compostos fenólicos totais foram obtidos a 50 °C e 60 °C.

O efeito das variáveis estudadas sobre o valor de fenólicos totais seguiu a mesma tendência, tanto nas extrações convencionais quanto nas assistidas por ultrassom; sendo que as melhores condições de extração definidas pelo delineamento experimental foram: 1,5% (m/v), 470 rpm, pH 2,25 e 50 °C.

A extração de compostos fenólicos e flavonoides totais foram favorecidos pelo ultrassom, assim como, a capacidade antioxidante. Dessa forma, pode-se concluir que o araçá-vermelho é uma fonte de bioativos e a extração assistida por ultrassom apresenta potencial aplicação na extração destes compostos.

A clarificação do extrato aquoso de araçá-vermelho proporcionou remoção de 100% da turbidez para as duas membranas estudadas. A membrana de ultrafiltração apresentou maiores fluxos de permeado, entretanto resultou em perdas de compostos fenólicos da ordem de 56 %.

O ensaio cinético, em batelada, da clarificação do extrato aquoso de araçá-vermelho com a membrana de microfiltração apresentou comportamento típico: decaimento abrupto inicial, decorrente de efeito de camada de polarização; seguidos de decaimento gradual e quase linear, devido ao efeito de *fouling* e ao fator de concentração da solução.

O mecanismo predominante de formação de *fouling* durante o processo de clarificação do extrato de araçá-vermelho é decorrente da formação de torta filtrante na superfície da membrana, indicando que os sólidos presentes no extrato possuem tamanho superior ao diâmetro do poro da membrana.

A partir das membranas estudadas, conclui-se que a membrana de ultrafiltração apresentou maior fluxo de permeado em relação à membrana de microfiltração, porém obteve o maior coeficiente de rejeição (56,1%) para os compostos fenólicos.

O presente trabalho proporcionou a análise de importantes aspectos para a extração de araçá-vermelho, como características físico-químicas, teor de compostos bioativos, assim como procedimentos operacionais para a filtração do seu extrato. Assim, com base nos dados obtidos, o extrato clarificado tem potencial para a formulação de produtos com propriedades desejáveis para a indústria de alimentos.

REFERÊNCIAS

- ADEKUNTE, A.O.; TIWARI, B. K.; CULLEN, P. J.; SCANNELL, A. G. M.; O'DONNELL, C.P. Effect of sonication on colour, ascorbic acid and yeast inactivation in tomato juice. **Food Chemistry**, v. 122, n. 3, p. 500-507, 2010.
- AGHDAM, M. A.; The effect of ultrasound waves on the efficiency of membrane clarification of pomegranate juice. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 50, n. 4, p. 892–898, 2015.
- AGUIAR et al. Physicochemical and sensory properties of apple juice concentrated by reverse osmosis and osmotic evaporation. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 16, p. 137-142, 2012.
- ALVES, L.L.; CICHOSKI, A. J.; BARIN, J. M.; RAMPELOTTO, C.; DURANTE, E. C. O ultrassom no amaciamento de carnes. **Ciência Rural**, v.43, n.8, p.1522-1528, 2013.
- ASHURST, P. R. **Chemistry and Technology of Soft Drinks and Fruit Juices**. 2ª edição. Blackwell Publishing Ltd, 374 p., 2005.
- BÁNVÖLGYI, S. et al. Integrated membrane process for blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) juice concentration. **Desalination**, v. 241, n. 1–3, p. 281–287, 2009.
- BAGCI, P. O. Effective clarification of pomegranate juice: A comparative study of pretreatment methods and their influence on ultrafiltration flux. **Journal of Food Engineering**, v. 141, n. 11, p. 58–64, 2014.
- BARROS, H. D. F. Q. et al. Influence of different types of acids and pH in the recovery of bioactive compounds in Jaboticaba peel (*Plinia cauliflora*). **Food Research International**, n. December 2018, 2019.

BARROS, S. T. D.; ANDRADE, C. M. G.; MENDES, E. S.; PERES, L. "Study of *fouling* mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration," **Journal of Membrane Science**, v. 215, p. 213-224, 2003.

BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: The FRAP assay. **Analytical Biochemistry**, v. 239, n. 1, p. 70–76, 1996.

BHATTACHARJEE, C.; SAXENA, V. K.; DUTTA, S. Fruit juice processing using membrane technology: A review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 43, n. July, p. 136–153, 2017.

BOEIRA, C. P.; PIOVESAN, N.; SOQUETTA, M. B.; FLORES, D. C. B.; LUCAS, B. N.; BARIN, J. S.; ROSA, C. S.; TERRA, N. N. Ultrasonic assisted extraction to obtain bioactive, antioxidante and antimicrobial compounds from marcela. **Ciência Rural**, v. 48, n. 6, p. 1-6, 2018.

BONFIGLI, M.; GODOY, E.; REINHEIMER, M. A.; SCENNA, N. J. Comparison between conventional and ultrasound-assisted techniques for extraction of anthocyanins from grape pomace. Experimental results and mathematical modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 207, n. 8, p. 56-72, 2017.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25–30, 1995.

BRASIL, ANVISA. **Resolução - RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003. Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional.** Diário Oficial da União, Brasília, 2003.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Biodiversidade Brasileira.** Brasília, 2018. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/biodiversidade/biodiversidade-brasileira> acesso em julho de 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro – Região Centro-Oeste.** Brasília, 2016. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/publicacoes/biodiversidade/category/54-agrobiodiversidade>, acesso: julho de 2019.

BUCIĆ-KOJIĆ, A.; PLANINIĆ, M.; TOMAS, S.; BILIĆ, M.; VELIĆ, D. Study of solidliquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 236–242, 2007.

CACACE, J. E.; MAZZA, G. Optimization of Extraction of Anthocyanins from Black Currants with Aqueous Ethanol. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 1, p. 240–248, 2003.

CALDERÓN, J. C.; JAIMES, L. C.; HERNANDÉZ, E. G.; VILLANOVA, B. C. Antioxidant capacity, phenolic content and vitamin C in pulp, peel and seed from 24 exotic fruits from Colombia. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2047-2053, 2011.

CASSANO, A., MARCHIO, M., DRIOLI, E. Clarification of blood orange juice by ultrafiltration: analyses of operating parameters, membrane fouling and juice quality. **Journal of Food Engineering**, v.89, p. 15-27, 2007.

CHEOK, C. Y.; SALMAN, H. A. K.; SULAIMAN, R. Extraction and quantification of saponins: A review. **Food Research International**, v. 59, p. 16–40, 2014.

CHI-SHENG WU, J.; LEE, E-H. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 154, n.2, p. 251-259, 1999.

CONIDI, C. et al. Separation and purification of phenolic compounds from pomegranate juice by ultrafiltration and nanofiltration membranes. v. 195, p. 1–13, 2017.

CORADIN, L.; SIMINSKI, A.; REIS, A. **Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro - Região Sul**. Brasília: MMA, 934p., 2011.

COSTA, M. G. M. et al. High-Intensity Ultrasound Processing of Pineapple Juice. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 4, p. 997–1006, 2013.

CRANK, J., **The Mathematics of Diffusion**. Great Britain: Oxford University Press., 85 p., 1975.

CUI, Z. F.; MURALIDHARA, H. S. **Membrane Technology. A Pratical Guide to Membrane Techonology and Applications in Food and Bioprocessing**. 1. ed. Elsevier, 299p., 2010.

DAHDOUH, L.; DELALONDE, M.; RICCI, J.; RUIZ, E.; WISNEWSKI, C. Influence of high shear rate on particles size, rheological behavior and fouling propensity of fruit juices during crossflow microfiltration: Case of orange juice. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 48, p. 304-312, 2018.

DAMIANI, C.; SILVA, F. A. DA; ASQUIERI, E. R.; LAGE, M. E.; VILAS BOAS, E. V. Antioxidant potential of *Psidium guinnensis* sw. jam during storage. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 42, n. 1, p. 90-98, 2012.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Fennema's Food Chemistry**. 5th ed. CRC Press, 2017, 900 p.

DENARDIN, C. C.; HIRSCH, G. E.; ROCHA, R. F.; VIZZOTTO, M.; HENRIQUES, A. T.; MOREIRA, J. C. F.; GUMA, F. T. C. R.; EMANUELLI, T. Antioxidant capacity and bioactive compounds of four Brazilian native fruits. **Journal of food and drug analysis**, v. 23, n. 3, p. 387-398, 2015.

EMBRAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Valor nutricional do araçá**. Colombo-PR, 2015. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/131713/1/2015-folder-araca-ef.pdf>, acesso: julho de 2018.

FERARSA, S. et al. Recovery of anthocyanins and other phenolic compounds from purple eggplant peels and pulps using ultrasonic-assisted extraction. **Food and Bioproducts Processing**, v. 109, n. 2002, p. 19–28, 2018.

FIELD, R. W.; WU, D.; HOWELL, J. A.; GUPTA, B. B. Critical flux concept for microfiltration *fouling*. **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 259-272, 1995.

FIGUEROA, R. R. SAAVEDRA, J. BAHAMONDE, N. CASSANO, A. Permeate flux prediction in the ultrafiltration of fruit juices by ARIMA models. **Journal of Membrane Science**, v. 524, n. June 2016, p. 108–116, 2017.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. FRANZON, R.C.; CAMPOS, L.D.O.; PROENÇA, C.E.B.; SOUSA-SILVA, J.C. **Araçás do gênero *Psidium*: principais espécies, ocorrência, descrição e uso**. Planaltina. DF: EMBRAPA Cerrados, 48 p., 2009.

FRANCO, D. et al. Ethanolic extraction of *Rosa rubiginosa* soluble substances: Oil solubility equilibria and kinetic studies. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 1, p. 150–157, 2007.

FRANZON, R.C.; CAMPOS, L.D.O.; PROENÇA, C.E.B.; SOUSA-SILVA, J.C. **Araças do gênero Psidium: principais espécies, ocorrência, descrição e uso**. Planaltina. DF: EMBRAPA Cerrados, 2009. 48 p.

GERKE, I. B. B.; HAMERSKI, F.; SCHEER, A. P.; SILVA, V. R. Solid–liquid extraction of bioactive compounds from yerba mate (*Ilex paraguariensis*) leaves: Experimental study, kinetics and modeling. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, p. 1-10, 2018.

GIACON, G. Multimídia: Banco de Imagens, 2018. Ciprest – Plantas Nativas e Exóticas. Disponível em: <http://ciprest.blogspot.com/2018/01/araca-vermelho-anao-psidium-cattleianum.html>. Acesso em junho de 2019.

GOMES et al. Watermelon juice pretreatment with microfiltration process for obtaining lycopene. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 48, p. 601-608, 2013.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Brasil. E-papers, 2006.

HERMIA, J. Constant pressure blocking filtration laws - application to power-law non-Newtonian fluids. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 60, p.183–187, 1982.

HORST, M.A.; LAJOLO, F.M. Biodisponibilidade de compostos bioativos de alimentos. **Biodisponibilidade de nutrientes**. 2. ed. São Paulo: Manole, v. 1, p. 697-731, 2007.

IBARZ, A., BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos**. Technomic. Publishing companing, Inc. Pennsylvania, USA, p. 85 – 204, 1996.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. 1. ed. digital. São Paulo, 1020p., 2008.

KRISHNAN, R. K.; SIVARAJAN, S.; BABUSKIN, S.; ARCHANA, G.; BABU, P. A. S.; SUKUMAR, M. Kinetic modeling of spice extraction from *S. aromaticum* and *C. cassia*. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 3, p. 326–332, 2013.

LI, J.; CHASE, H. A. Applications of membrane techniques for purification of natural products. **Biotechnology Letters**, v. 32, n. 5, p. 601–608, 2010.

MAGALHÃES, F. S.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Sequential process with bioadsorbents and microfiltration for clarification of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) fruit extract. **Food and Bioprocess Processing**, v. 108, p. 105–116, 2018.

MARCANO, D.; HASEGAWA, M. **Fitoquímica Orgánica**. Universidad Central de Venezuela. Consejo de desarrollo Científico y Humanístico., p. 17–38, 1991.

MASON, T. J. **Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry**. Ed. The Royal Society of Chemistry; Cambridge, 1990.

MEDINA, A. L. et al. Araçá (*Psidium cattleianum* Sabine) fruit extracts with antioxidant and antimicrobial activities and antiproliferative effect on human cancer cells. **Food Chemistry**, v. 128, n. 4, p. 916–922, 2011.

MENESES, M.A.; CAPUTO, G.; SCOGNAMIGLIO, M.; REVERCHON, E.; ADAMI, R. Antioxidant phenolic compounds recovery from *Mangifera indica* L. by-products by supercritical antisolvent extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 163, p. 45–53, 2015.

MULDER M., **Basic Principles of Membrane Technology**, 2° ed., Kluwer Academic Publishers, 1996.

NORA, C. D.; DANELLI, D.; SOUZA, L. F.; RIOS, A. O.; JONG, E. V.; FLÔRES, S. H. The characterisation and profile of the bioactive compounds in red guava

(*Psidium cattleianum* Sabine) and guabiju (*Myrcianthes pungens* (O. Berg) D. Legrand). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 49, n. 8, p. 1842–1849, 2014.

OLIVEIRA, R. S.; ROCHA, J. S.; PINHEIRO, K. H.; MENDONÇA, M. P.; BARÃO, C. E. Aplicação de processo ultrassom na extração de catequinas dos resíduos de chá verde. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 7, n. 3, p. 29-40, 2016.

PABBY, A. K.; RIZVI, S. S. H.; SASTRE, A. M. **Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications**. Florida, EUA, CRC Press, 1210 p., 2009.

PAGLIERO, C.; OCHOA, N. A.; MARCHESE, J. Orange juice clarification by microfiltration: effect of operational variables on membrane fouling. **Latin American Applied Research**, v.41, n. 3, p. 279-284, 2011.

PELEG, M. An Empirical Model for the Prediction. **Journal of Food Science**, v. 53, n. December, p. 1216–1217, 1978.

PEREIRA, C. C.; RUFINO, J. R. M.; HABERT, A. C.; NOBREGA, R.; CABRAL, L. M. C.; BORGES, C. P. Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: Membrane material selection and process evaluation. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 1, p. 77–87, 2005.

PEREIRA, E. S.; VINHOLES, J.; FRANZON, R. C.; DALMAZO, G; VIZZOTTO, M.; NORA, L. *Psidium cattleianum* fruits: A review on its composition and bioactivity. **Food Chemistry**. v. 258, p. 95-103, 2018.

PEREIRA, M. C.; STEFFENS, R. S.; JABLONSKI, A.; HERTZ, P. F; RIOS, A. O.; VIZZOTTO, M.; FLÔRES, S. H. Characterization and antioxidant potential of Brazilian fruits from the Myrtaceae family. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 12, p. 3061–3067, 2012.

PIN, K. Y.; A. L.; RASHIH , A. A.; RASADAH, M. A.; LAW, C. L.; CHONG, T. S. Y. Solid-liquid extraction of betel leaves (*Piper Betle* L.). **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, p. 549–565, 2011.

RASEIRA, m. DO C. B. RASEIRA, A. **Contribuição ao estudo do araçazeiro, *Psidium Catteyanum***. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 95 p, 1996.

RAZI, B.; AROUJALIAN, A.; FATHIZADEH, M. Modeling of fouling layer deposition in cross-flow microfiltration during tomato juice clarification. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, p. 841-848, 2012.

RE, R.; PELLEGRINI, N. PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 26, n. 98, p. 1231–1237, 1999.

REISSIG, G. N.; VERGARA, L. P.; FRANZON, R. C.; RODRIGUES, R. S.; CHIM, J. F. Bioactive compounds in conventional and no added sugars red strawberry guava (*Psidium cattleianum* Sabine) jellies. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 38, n. 3, p. 1–7, 2016.

ROUQUIÉ, C.; DAHDOUN, L.; RICCI, J. WISNIEWSKI, C.; DELALONDE, M. et al. Immersed membranes configuration for the microfiltration of fruit-based suspensions. **Separation and Purification Technology**, v. 216, n. September 2018, p. 25–33, 2019.

SANTOS, S. M.; PETKOWICZ, C. L. O.; WOSIACKI, G.; NOGUEIRA, A.; CARNEIRO, E. B. B. et al. Caracterização do suco de araçá vermelho (*Psidium cattleianum* Sabine) extraído mecanicamente e tratado enzimaticamente. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 29, p. 617–621, 2007.

SCHIASSI, M. C. E. V. et al. Fruits from the Brazilian Cerrado region: Physico-chemical characterization, bioactive compounds, antioxidant activities, and sensory evaluation. **Food Chemistry**, v. 245, n. June 2017, p. 305–311, 2018.

SETFORD, P. C. et al. Factors affecting extraction and evolution of phenolic compounds during red wine maceration and the role of process modelling. **Trends in Food Science and Technology**, v. 69, p. 106–117, 2017.

SETYANINGSIH, W. et al. Optimisation of an ultrasound-assisted extraction method for the simultaneous determination of phenolics in rice grains. **Food Chemistry**, v. 288, n. March, p. 221–227, 2019.

SHAHIDI, F.; HO, C.T. Phenolics in food and natural health products: an overview. **Phenolic compounds in foods and natural health products**. Washington DC, American chemical Society, 2005.

SILVA, V. R. **Obtenção e análise da sericina de alta massa molar mediante extração aquosa e ultrafiltração e a avaliação do seu potencial biossortivo**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

SINGH, R.; HELDMAN, D. **Introduction to Food Engineering**. Fourth Edition. London: Academic Press Inc, 2009.

SINGLETON, V. L., ORTHOFER, R., LAMUELA-RAVENTOS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods in enzymology**, v.299, p.152-178, 1999.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, Campinas, São Paulo, v. 15, n. 1, p. 71-81, 2002.

TAO, Y.; ZHANG, Z.; SUN, D. W. Kinetic modeling of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from grape marc: Influence of acoustic energy density and temperature. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 5 p. 1839–1848, 2014.

TOKER, R. et al. Effect of ultrafiltration and concentration processes on the physical and chemical composition of blood orange juice. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 38, n. 3, p. 1321–1329, 2014.

TZIA, C.; LIADAKIS, G. **Extraction optimization in food engineering**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.

VALDÉS, A., VIDAL, L., BELTRÁN, A., CANALS, A., GARRIGÓS, M.C. Microwave- assisted extraction of phenolic compounds from almond skin byproducts (*prunus amygdalus*): a multivariate analysis approach. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 22, p. 5395–5402, 2015.

VERMA, A. K., RAJKUMAR, V., BANERJEE, R., BISWAS, S., DAS, A. K. Guava (*Psidium guajava* L.) powder as an antioxidant dietary fibre in sheep meat nuggets. **Asian-Australasian Journal of Animal Sciences**, v. 26, n.6, p. 886–895, 2013.

VINHOLES, J.; LEMOS, G.; KONZEN, E.; FRANZON, R. C.; VIZZOTTO, M. **Atividade antiglicêmica e antioxidante em araçá amarelo e vermelho**. In: Simpósio de Recursos Genéticos para a América Latina e Caribe, 10., 2015, Bento Gonçalves. Recursos genéticos no século 21: de Vavilov a Svalbard. Anais... [s.l.]: Sociedade Brasileira de Recursos Genéticos, 2015.

VLADISAVLJEVIĆ, G. T.; VUKOSAVLJEVIĆ, P.; VELJOVIĆ, M. S. Clarification of red raspberry juice using microfiltration with gas backwashing: A viable strategy to maximize permeate flux and minimize a loss of anthocyanins. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, n. 4, p. 473–480, 2013.

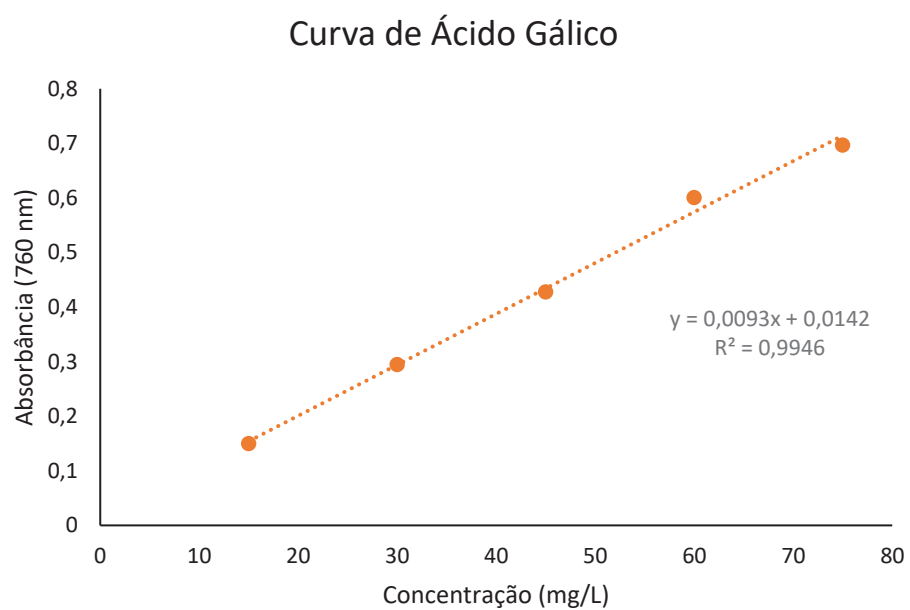
WANG, L.; WELLER, C. L. **Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants**. Trends in Food Science and Technology, v. 17, n. 6, p. 300-312, 2006.

WETTASINGHE, M.; SHAHIDI, F. Evening primrose meal: A source of natural antioxidants and scavenger of hydrogen peroxide and oxygen-derived free radicals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 5, p. 1801–1812, 1999.

ZHISHEN, J. et al. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food Chemistry**, v.64, p.555-559, 1999.


APÊNDICE I - Curva padrão para quantificação de compostos fenólicos totais

Figura 1A – Curva padrão de ácido gálico comercial utilizada para os cálculos de fenólicos totais do extrato de araçá.



APÊNDICE II - Etiqueta de identificação da exsicata de araçá-vermelho.

Figura IIA: Etiqueta de identificação da exsicata de araçá-vermelho.

 <p>UFPR UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ</p>	<p>UPCB Herbarium Universidade Federal do Paraná</p>
<p>Myrtaceae</p> <p><i>Psidium cattleianum</i> Sabine.</p> <p>Det.: Motta, J. T. W. Março, 2018.</p> <p>BRASIL. Paraná: Curitiba. Rua Frei Fabiano de Cristo. Jardim das Américas. Approx. coord.: -25.27257 S, -49.14026 W.</p> <p>Árvore de casca lisa; folhas verdes; flores brancas; fruto vermelho, arredondado, polpa alaranjada, contendo sementes.</p> <p>Leg.: Domingues, L. H. P.</p> <p>Date: 06 Março 2018.</p> <p>Número de registro: 91633 (Domingues)</p>	